

Nasschemische Synthese ferromagnetischer Nanostrukturen in ionenspurgelätzten Templaten

Wetchemical synthesis of ferromagnetic nanostructures in ion-track etched templates

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Sandra Schäfer aus Langen

Tag der Einreichung: 02.11.2017, Tag der Prüfung: 20.12.2017

Darmstadt 2018 — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

2. Gutachten: Prof. Dr. Christina Trautmann



Nasschemische Synthese ferromagnetischer Nanostrukturen in ionenspurgeätzten Templaten
Wetchemical synthesis of ferromagnetic nanostructures in ion-track etched templates

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Sandra Schäfer aus Langen

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
2. Gutachten: Prof. Dr. Christina Trautmann

Tag der Einreichung: 02.11.2017

Tag der Prüfung: 20.12.2017

Darmstadt 2018 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-71936

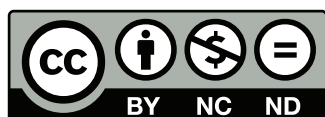
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/7193>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Januar 2018

(S. Schäfer)



Herr Janosch, wie geht man neue, große Dinge an?
» Dazu ist es erst einmal wichtig, sich richtig zu positionieren und die Welt aus einer anderen Perspektive zu betrachten. Also etwa im Liegen.«

Janosch



©Janosch film & media AG, Berlin



Kurzzusammenfassung

Nanostrukturen wie Nanodrähte, Nanoröhren und Nanopartikel sind aufgrund ihrer veränderten Eigenschaften im Vergleich zum Vollmaterial in vielen Anwendungsbereichen von großem Interesse. Besonders magnetische Nanostrukturen sind durch ihre einzigartigen magnetischen Eigenschaften, die durch präzise Morphologie- und Zusammensetzungskontrolle erreicht werden können, im Fokus der Wissenschaft. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die magnetischen Eigenschaften eindimensionaler Nanostrukturen wie Nanodrähte und Nanoröhren mit hohem Aspektverhältnis wird in dieser Arbeit untersucht.

Für die chemische Synthese der Nanostruktur werden zwei Methoden verwendet:

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen ist die bekannteste Methode zur Synthese eindimensionaler Nanostrukturen, meistens für Nanodrähte, in einem Templat, welches entweder aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) oder einem ionensurgeätzten Polymertemplat besteht. Ein alternatives Syntheseverfahren, welches meist für die Herstellung metallischer Nanoröhren verwendet wird, ist die stromlose Abscheidung. Hierbei wird die Templatoberfläche durch eine oberflächenkonforme autokatalytische Redoxreaktion mit einem Metall beschichtet. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der nicht benötigten externen Stromversorgung, und daher können sowohl leitende als auch nichtleitende Substrate mit diesem Verfahren beschichtet werden.

Abhängig von den resultierenden magnetischen Eigenschaften können die synthetisierten Strukturen ihre Anwendung in verschiedenen Gebieten wie Datenspeicherung, Sensorik, Katalyse, Transport- oder Trennverfahren, Spintronik oder Permanentmagnetismus finden. Gerade im Anwendungsbereich von Hochleistungs-Permanentmagneten besteht ein großer Bedarf an eindimensionalen magnetischen Nanostrukturen. Da Hochleistungs-Permanentmagnete ein hohes Energieprodukt benötigen, ist es erforderlich, gleichzeitig eine hohe Sättigungsmagnetisierung und ein großes Koerzitivfeld zu haben. Gegenwärtige Hartmagneten bestehen typischerweise aus Seltenerd-Übergangsmetall-Legierungen. Das Übergangsmetall liefert eine hohe Magnetisierung, während das Seltenerdelement eine große magnetokristalline Anisotropie verursacht, was zu einem hohen Koerzitivfeld führt. Aufgrund der Kritikalität der Seltenerdelemente hat die intensive Forschung nach seltenerdfreien Permanentmagneten als Alternative begonnen. In dieser Hinsicht wurden eindimensionale Nanostrukturen wie Nanodrähte oder Nanoröhrchen mit großem Aspektverhältnis (Länge:Durchmesser > 100) aus 3d-Übergangsmetallen als mögliche Kandidaten aufgrund der starken magnetischen Formanisotropie vorgeschlagen. Ausgerichtete Ensembles solcher Nanodrähte zeigen eine hohe remanente Magnetisierung und ein großes Koerzitivfeld und sind eine vielversprechende Alternative zu Seltenerdmetall enthaltenden Magneten.

Ni-, Co- und Fe-Nanodrähte, sowie Nanodrähte aus deren Legierungen werden durch elektrochemische Abscheidung in ionensurgeätzten Polymertemplate mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert. Diese Nanodrähte wurden durch SEM auf ihre Morphologie, EDX für ihre Zusammensetzung und XRD für die Kristallinität und Textur charakterisiert. Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden SQUID- und VSM-Messungen durchgeführt. Diese Messungen veranschaulichen die Zunahme des Koerzitivfeldes der Nanodrähte im Vergleich zu Dünnschichten. Die Eigenschaften hängen jedoch auch vom Durchmesser der Nanodrähte, der kristallographischen Textur und ihrer Zusammensetzung ab. Die magnetischen Eigenschaften werden in Abhängigkeit von den Präparationsparametern diskutiert.

Nanoröhren aus Ni, Co und die Metalllegierungen NiCo, NiFe und CoFe wurden durch stromlose Abscheidung in ionensurgeätzten Polymertemplaten synthetisiert. Die Zusammensetzung der Legierung wird durch die Menge an Metallsalz in dem Plattierungsbad eingestellt und durch EDX-Messungen bestimmt. Die magnetischen Eigenschaften wurden durch SQUID- und VSM-Messungen untersucht. Diese Eigenschaften wurden stark durch die jeweilige Zusammensetzung und die Wandstärke der Nanoröhren beeinflusst. Abhängig von den beobachteten Eigenschaften werden die Strukturen in verschiedenen Beispielanwendungen verwendet.



Abstract

Nanostructures, such as nanowires, nanotubes and nanoparticles are of great interest in many application fields by virtue of their altered properties in comparison to bulk material. Especially magnetic nanostructures are of high interest due to their unique magnetic characteristics, which can be achieved by precise morphology and composition control. The influence of the synthesis parameters on the magnetic properties of one-dimensional nanostructures, such as nanowires and nanotubes with high aspect ratio is studied in this work.

Two methods are used for the chemical synthesis of the nanostructure:

Electrodeposition of metals is known as the most prominent method to synthesize one-dimensional nanostructures – mostly used for nanowires – in a template, which is either anodized aluminum oxide (AAO) or an ion-track etched polymer. An alternative synthesis process, which leads to metallic nanotubes, is the electroless plating procedure. The template surface is plated with a metal by a surface concordant autocatalytic reduction reaction. The advantage of this method is the lack of an external power supply and therefore, both conductive and non-conductive substrates can be coated by the deposited metal.

Depending on the resulting magnetic properties, the synthesized structures can find their applications in different areas of use, such as data storage, sensor technology, catalysis, transportation or separation processes, spintronics or permanent magnetism.

Especially the application field of high-performance permanent magnets shows a great demand for one dimensional magnetic nanostructures. High-performance permanent magnets require a high-energy product, which results in a high saturation magnetization and a large coercive field at the same time. Current hard magnets typically consist of rare earth-transition metal alloys. The transition metal provides a high magnetization whereas the rare earth element causes a large magnetocrystalline anisotropy, which leads to a high coercive field. Due to the criticality of rare earth elements, intense research for rare earth free permanent magnets as an alternative has begun. In this regard, large aspect ratio (length:diameter > 100) of one-dimensional nanostructures such as nanowires or nanotubes of 3d transition metals were suggested as possible candidates due to their strong magnetic shape anisotropy. Aligned ensembles of such nanowires show a high remnant magnetization and a large coercive field and are promising alternative to rare earth containing magnets.

Ni-, Co- and Fe-nanowires as well as nanowires of alloys were synthesized by electrodeposition in ion-track etched polymer templates with different compositions. Those nanowires were thoroughly characterized by SEM for their morphology, EDX for their composition and XRD for the crystallinity and texture. For the determination of the magnetic properties, SQUID and VSM measurements were conducted. Those measurements illustrate the increase of the nanowires' coercive field in comparison to thin films. However, the properties are also dependent on the diameter of the nanowires, the crystallographic texture and their composition. The magnetic features were discussed in dependence on the preparation parameters.

Nanotubes made out of Ni, Co and the metal alloys of NiCo, NiFe and CoFe were synthesized by electroless deposition in ion-track etched polymer templates. The composition of the alloy was adjusted by the amount of metal salt in the plating bath and was determined by EDX-measurements. The magnetic properties were investigated by SQUID and VSM measurements. They turned out to be dependent on the composition and the wall thickness of the nanotubes. Depending on the observed properties the structures are applied in different example applications.



Danksagung

Gerne möchte ich an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen um all den Menschen zu danken, die mich in den letzten Jahren, vor allem in den dreieinhalb Jahren meiner Doktorarbeit begleitet und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Diese Unterstützung hat mir oft direkt bei meiner Arbeit weitergeholfen, aber auch des Öfteren für Abwechslung gesorgt, sodass ich ausgeglichen, frisch motiviert und mit neuem Elan morgens im Büro oder im Labor große und kleine Hürden nehmen konnte.

Als erstes danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger, der mir die Möglichkeit gab an diesem sehr spannenden und vielseitigen Forschungsthema zu arbeiten. Auch sein Vertrauen in mich und meine wissenschaftlichen Fähigkeiten legte den Grundstein für ein eigenständiges wissenschaftliches Arbeiten und meine Entwicklung in diesem Fachgebiet. So war es mir möglich sehr interessante Kontakte zu knüpfen und spannende Projekte zu bearbeiten, die meine Arbeit sehr bereichert haben.

Besonders danken möchte ich auch Frau Prof. Dr. Christina Trautmann, die sich bereit erklärt hat das Zweitgutachten für meine Arbeit zu übernehmen. Auch für die Bereitstellung der ionenbestrahlten Template, die ihre Arbeitsgruppe mit unserer Unterstützung während der zeitlich knappen Strahlzeiten herstellten, möchte ich hier meine Anerkennung zeigen. Vielen Dank auch an die gesamte Materialforschungsgruppe der GSI, allen voran Frau Dr. Maria Eugenia Toimil-Molares für die angenehme Zusammenarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Oliver Gutfleisch und Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider möchte ich mich für die Bereitschaft bedanken Teil meiner Prüfungskommission zu sein. Außerdem möchte ich mich bei beiden auch für die Bereitstellung verschiedener Messgeräte, beispielsweise dem VSM und dem UV-Vis, bedanken. Herrn Prof. Dr. Gutfleisch möchte ich auch für die anregenden Diskussionen und Ideen im Zuge verschiedener Projekttreffen des von ihm geleiteten Loewe-Forschungsschwerpunkts »RESPONSE« danken.

Bei der gesamten Projektgruppe und den assoziierten Mitarbeitern des Loewe-Forschungsschwerpunktes »RESPONSE« möchte ich mich für die interessanten Ideen, die tolle Zusammenarbeit und die konstruktive Kritik während der zahlreichen Treffen bedanken. Dem Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst (HMWK) möchte ich für die Förderung dieses Projektes und der damit verbundenen Finanzierung meiner Forschung bedanken. Ohne solche Projekte wäre die Ausbildung von jungen qualifizierten Wissenschaftlern nicht möglich.

Der Arbeitsgruppe Funktionale Materialien vor allem Dr. Semih Ener, Dr. Imants Dirba, Dr. Maximilian Fries, Dr. Simon Sawatzki, Tim Helbig und Andreas Taubel möchte ich für die Unterweisung am VSM, den MFM-Messungen und der Hilfe bei Problemen mit magnetischen Fragestellungen danken. Dominique Gölden und Dr. Erwin Hildebrand möchte ich besonders für die durchgeführten SQUID-Messungen danken, ohne die bei sehr dünnen Nanodrähten keine hochauflösenden magnetischen Messungen möglich gewesen wären. Dem unermüdlichen TEM-Team Ulrike Kunz, Dr. Michael Dürschnabel und Dr. Leopoldo Molina-Luna möchte ich für die Probenpräparation und Durchführung vieler TEM-Analysen danken. Ohne diese genaue Analytik wären einige Erkenntnisse nicht möglich gewesen. Bei der Strukturanalyse durch Röntgenbeugung wurde ich ausgezeichnet von Dr. Joachim Brötz und Markus Antoni unterstützt, die jeder Zeit als gute Diskussionspartner für die Interpretation der Daten zur Verfügung standen. Vielen Dank dafür.

Meine ehemaligen Studienkollegen und nun Doktoranden im Fachgebiet Oberflächenforschung Hans Wardenga, Christian Lohaus und Ralph Dachauer haben nicht nur für Abwechslung beim gemeinsamen Mittagessen jeden Donnerstag gesorgt, sondern mir auch wissenschaftlich zur Seite gestanden. Vielen Dank für die XPS-Untersuchungen an meinen Nanoröhren.

Meinen neu gewonnenen Kooperationspartnern aus Grenoble, Dr. Olivier Fruchart und Dr. Michal Staño, möchte ich für die erfolgreiche und höchst interessante Zusammenarbeit danken. Vor allem die gemeinsame Zeit am Synchrotron Elettra ist für meine Arbeit eine große Bereicherung gewesen.

In Zusammenarbeit mit Dr. Nicolas Stein und Dr. Abdelaadim Danine aus Metz wurden die Nickel-Nanoröhren zu Bismut-Tellurid-Röhren ausgetauscht. Vielen Dank für das Engagement und die gute Kooperation.

Natürlich möchte ich auch meiner eigenen Arbeitsgruppe FG Materialanalytik für die tollen letzten dreieinhalb Jahre

und die vielen lustigen Unternehmungen auch außerhalb der Arbeitszeit danken. Neben Dr. Falk Münch, Dr. Eva-Maria Felix und Markus Antoni, die mir während dieser langen Zeit beratend zur Seite gestanden haben, möchte ich mich auch bei den anderen Doktoranden für ihre guten Ideen bedanken und dort allen voran Tim Böttcher für die Hilfe bei so manchem LaTeX-Problem.

Ein besonderer Dank geht aber auch an meine Studenten, Lorenz, Martin, Marvin, Bastian, Nico, Tobi, Vasu und Timm, die bei mir ihre Bachelor- und/oder Masterarbeit geschrieben haben. Durch ihr Engagement, ihre Zuverlässigkeit und ihre Kreativität ist so manche Idee von mir zu etwas noch Besserem geworden, als ich mir anfänglich hätte träumen lassen. Ohne sie wäre diese Arbeit nur halb so schön und ich hätte deutlich weniger Spaß gehabt.

Neben all diesen Menschen, die mich wissenschaftlich begleitet haben, möchte ich auch nicht die vergessen, die mich den Rest der Zeit ertragen, unterstützt und nach einem schlechten Tag auch wieder aufgebaut haben.

Hier ist allen voran meine Familie zu erwähnen, die immer für mich da ist und egal was auch ist mir mit Rat und Tat zur Seite steht. Ich möchte mich bei meiner Familie für die Unterstützung, die Ehrlichkeit, das Vertrauen und den Zuspruch bedanken. Doch das wichtigste wofür ich mich meiner Meinung nach gar nicht oft genug bedanken kann ist, dass sie immer für mich da ist.

Auch auf meine Freunde ist immer Verlass und wenn mal ein offenes Ohr oder irgendeine Art von Hilfe benötigt wird, sind sie immer zur Stelle und Helfen so gut sie können. Nicht zu vergessen ist mein verrücktes Basketballteam, das einen großen Anteil an dem Gelingen dieser Arbeit hat, denn das Training mit Ihnen stellt für mich den perfekten Ausgleich zum wissenschaftlichen Arbeiten dar. So haben sie es nicht nur einmal geschafft, meine schlechte Laune nach einem sehr anstrengenden Tag auf wundersame Weise in gute Stimmung zu verwandeln. Gleiches gilt übrigens für meine Gartengruppe. Denn in der Erde wühlen, eines der Hühner streicheln oder den Honig aus der Bienenwabe stibitzen, das alles lässt den Stress des Arbeitstages verfliegen.

Publikationen

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger im Fachgebiet Materialanalytik des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von April 2014 bis November 2017 angefertigt. Die Ergebnissen die in dieser Zeit erzielt wurden sind in dieser Dissertation sowie in folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

Wissenschaftliche Artikel

- [Double-Walled Ag–Pt Nanotubes Fabricated by Galvanic Replacement and Dealloying: Effect of Composition on the Methanol Oxidation Activity](#)
S. Schaefer*, F. Muench, E. Mankel, A. Fuchs, J. Brötz, U. Kunz, W. Ensinger
Nano 10, 1550085, 2015 (DOI: 10.1142/S179329201550085X)
- [Nano- and microstructured silver films synthesised by halide-assisted electroless plating](#)
F. Muench*, B. Juretzka, S. Narayan, A. Radetinac, S. Flege, **S. Schaefer**, R. W. Stark, W. Ensinger
New Journal of Chemistry 39, 6803-6812, 2015 (DOI: 10.1039/C5NJ00952A)
- [Template-based synthesis of metallic Pd nanotubes by electroless deposition and their use as catalyst in the 4-nitrophenol model reaction](#)
E.-M. Felix*, M. Antoni, I. Pause, **S. Schaefer**, U. Kunz, N. Weidler, F. Muench, W. Ensinger
Green Chemistry, 18, 558-564, 2016 (DOI: 10.1039/C5GC01356A)
- [Electroless decoration of macroscale foam with nickel nano-spikes: A scalable route towards efficient catalyst electrodes](#)
X. Zhao, F. Muench*, **S. Schaefer**, J. Brötz, M. Duerrschnabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, S. Liu, J. Tan, W. Ensinger
Electrochemistry Communications 65, 39-43, 2016 (DOI: 10.1016/j.elecom.2016.02.002)
- [Electrodeposition and electroless plating of hierarchical metal superstructures composed of 1D nano- and micro-scale building blocks](#)
F. Muench*, E.-M. Felix, M. Rauber, **S. Schaefer**, M. Antoni, U. Kunz, H.-J. Kleebe, C. Trautmann, W. Ensinger
Electrochimica Acta 202, 47-54, 2016 (DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.188)
- [NiCo nanotubes plated on Pd seeds as a designed magnetically collectable catalyst with high noble metal utilisation](#)
S. Schaefer*, E.-M. Felix, F. Muench, M. Antoni, C. Lohaus, J. Brötz, U. Kunz, I. Gärtner, W. Ensinger
RSC Advances 6, 70033-70039, 2016 (DOI: 10.1039/C6RA10235B)
- [Carbon nanocasting in ion-track etched polycarbonate membranes](#)
X. Zhao, F. Muench, **S. Schaefer**, C. Fasel, U. Kunz, S. Ayata, S. Liu, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Materials Letters 187, 56-59, 2017 (DOI: 10.1016/j.matlet.2016.10.040)
- [Free-Standing Networks of Core-Shell Metal and Metal Oxide Nanotubes for Glucose Sensing](#)
F. Muench, L. Sun, T. Kottakkat, M. Antoni, **S. Schaefer**, U. Kunz, L. Molina-Luna, M. Duerrschnabel, H.-J. Kleebe, S. Ayata, C. Roth, W. Ensinger
ACS Applied Materials and Interfaces 9, 771-781, 2017 (DOI: 10.1021/acsami.6b13979)

- [Imaging magnetic flux-closure domains and domain walls in electroless-deposited CoNiB nanotubes](#)
M. Staño, **S. Schaefer**, A. Wartelle, M. Rioult, R. Belkhou, A. Sala, T. O. Menteş, A. Locatelli, L. Cagnon, B. Trapp, S. Bochmann, S. Martin, E. Gautier, J.-C. Toussaint, W. Ensinger, O. Fruchart
arXiv:1704.06614
- [Template-Free Electroless Plating of Gold Nanowires: Direct Surface Functionalization with Shape-Selective Nanostructures for Electrochemical Applications](#)
F. Muench, **S. Schaefer**, L. Hagelüken, L. Molina-Luna, M. Duerrschnabel, H.-J. Kleebe, J. Brötz, A. Vaskevich, I. Rubinstein, W. Ensinger
ACS Applied Materials and Interfaces 9, 31142-31152, 2017 (DOI: 10.1021/acsami.7b09398)

Konferenzbeiträge

- [Improving methanol oxidation activity of metal nanotubes by exchange and dealloying chemistry](#)
S. Schaefer*, F. Muench and W. Ensinger
Posterpräsentation auf dem 10th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures „EDNANO10“ (Oberwesel am Rhein, Deutschland, 2014)
- [Electroless Plating of Nanostructured Thin Films with Superhydrophobic and Electrocatalytic Functionality](#)
F. Muench*, **S. Schaefer** and W. Ensinger
Posterpräsentation auf dem Materials Science and Engineering Kongress „MSE 2014“ (Darmstadt, Deutschland, 2014)
- [Template-based synthesis of one-dimensional Fe/Ni/Co nanostructures using electroless plating](#)
S. Schaefer*, B. Paulsen, F. Muench and W. Ensinger
Vortrag, gehalten beim International Workshop on Magnetic Nanowires and Nanotubes “IWMNN 2015“(Meersburg am Bodensee, Deutschland, 2015)
- [Composition-dependent magnetic properties of electrodeposited NiCo-alloy nanowires](#)
M. Antoni*, **S. Schaefer**, M. C. Scheuerlein and W. Ensinger
Posterpräsentation auf dem International Workshop on Magnetic Nanowires and Nanotubes “IWMNN 2015“(Meersburg am Bodensee, Deutschland, 2015)
- [Template-based synthesis of Pd-coated magnetic nanostructures and their application as recyclable catalysts for nitrophenol reduction](#)
S. Schaefer*, E.-M. Felix, F. Muench and W. Ensinger
Posterpräsentation auf dem 11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures „EDNANO11“ (Balatonfüred, Ungarn, 2015)
- [Biomimetic, self-cleaning metal coatings with superimposed micro- and nanoscale roughness](#)
F. Muench*, S. Narayan, **S. Schaefer**, R. Stark and W. Ensinger
Posterpräsentation auf dem 11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures „EDNANO11“ (Balatonfüred, Ungarn, 2015)
- [Imaging orthoradial domains in electroless-deposited magnetic nanotubes](#)
M. Staño*, J. C. Toussaint, R. Belkhou, **S. Schaefer**, W. Ensinger and O. Fruchart
Vortrag, gehalten auf dem 8th Joint European Magnetic Symposia „JEMS2016“ (Glasgow, United Kingdom, 2016)
- [Magnetic properties of high aspect ratio NiFe-alloy nanowires synthesized by electrodeposition in ion-track etched polymer templates](#)
S. Schaefer*, D. Gölden, E. Hildebrandt, M. Groeb and W. Ensinger

Posterpräsentation auf dem 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications „REPM 2016“ (Darmstadt, Deutschland, 2016)

- [Template-based electroless synthesis and characterization of one-dimensional Co-Fe-B-alloy nanotubes](#)

S. Schaefer*, I. Dirba, O. Gutfleisch and W. Ensinger

Posterpräsentation auf dem 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications „REPM 2016“ (Darmstadt, Deutschland, 2016)

- [Combined metal-metal oxide nanostructures for permanent magnet and sensor applications](#)

M. Antoni*, N. Schulz, T. Boettcher, **S. Schaefer**, H. K. Trieu and W. Ensinger

Posterpräsentation auf dem 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications „REPM 2016“ (Darmstadt, Deutschland, 2016)

- [Increasing the Compositional Complexity of Nanotubes and Nanotube Networks](#)

F. Muench*, L. Sun, T. Stohr, **S. Schaefer**, M. Antoni and W. Ensinger

Posterpräsentation auf dem 12th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures „EDNANO12“ (Sofia, Bulgaria, 2017)

- [Domains and Domain Walls in Flux-closure Magnetic Nanotubes](#)

M. Staño*, **S. Schaefer**, A. Wartelle, D. Gusakova, J-C Toussaint, F. Genuzio, A. Sala, T.O. Montes, A. Locatelli, M. Rioult, R. Belkhou, W. Ensinger, S. Martin and O. Fruchart

Vortrag, gehalten auf der IEEE International Magnetism Konferenz „INTERMAG 2017“ (Dublin, Irland, 2017)

- [Electroless Synthesis of Magnetic Trilayered Nanotubes](#)

S. Schaefer*, M. Staño, S. Martin, F. Genuzio, T.O. Montes, A. Locatelli, M. Rioult, R. Belkhou, M. Antoni, O. Fruchart and W. Ensinger

Eingeladener Vortrag, gehalten auf der IEEE International Magnetism Konferenz „INTERMAG 2017“ (Dublin, Irland, 2017)

- [Magnetic Nanowires and Nanotubes as Building Blocks for a 3D Race-track Memory](#)

M. Staño, **S. Schaefer**, A. Wartelle, C. Thirion, M. Rioult, R. Belkhou, A. Sala, T. O. Montes, A. Locatelli, L. Cagnon, J. A. Fernandez-Roldan, B. Trapp, S. Bochmann, S. Martin, E. Gautier, M. Vazquez, J. Bachmann, D. Gusakova, J. C. Toussaint, W. Ensinger and O. Fruchart*

Eingeladener Vortrag, gehalten auf der Moscow International Symposium on Magnetism „MISM“ (Moskau, Russland, 2017)

Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten

- [Stromlose Abscheidung von 1D Gold-Nanostrukturen auf 3D Makrostrukturen](#)

Bachelorarbeit von Lorenz Hagelücken (Abgabe: August 2014)

- [Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Nanodraht-Arrays aus \$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\$ -Legierungen](#)

Bachelorarbeit von Martin Christoph Scheuerlein (Abgabe: Dezember 2014)

- [Herstellung von magnetischen Ni/Co/Fe Nanostabarrays](#)

Bachelorarbeit von Marvin Gröb (Abgabe: Juni 2015)

- [Entwicklung einer stromlosen Synthese von äußerlich stacheligen Nickel-Nanoröhren](#)

Advanced Research Lab von Tobias Stohr (Abgabe: September 2015)

- [Fabrication of 1D \$\text{TiO}_2\$ Electrode for 3D Lithium Ion Batteries](#)

Externe Masterarbeit von Vasu prasad Prasad (Abgabe: Juli 2016)

-
- [Untersuchung des Einflusses eines externen Magnetfeldes auf die Eigenschaften elektrodeponierte Co-Nanodrähte](#)
Advanced Research Lab von Martin Christoph Scheuerlein (Abgabe: September 2016)
 - [Erzeugung unterschiedlicher Nanoporengeometrien in Ionenspurnmembranen zur Herstellung eindimensionaler ferromagnetischer Nanostrukturen](#)
Bachelorarbeit von Nico Wleklinski (Abgabe: Oktober 2016)
 - [Untersuchung des Einflusses der Strukturflächendichte auf die magnetischen Eigenschaften von Cobalt-Nanodrahtarrays](#)
Bachelorarbeit von Timm Phillip Erik Swoboda (Abgabe: Januar 2017)
 - [Influence of electrolyte acidity, wire diameter and external magnetic fields on the synthesis and properties of high aspect-ratio cobalt nanowire-arrays](#)
Masterarbeit von Martin Christoph Scheuerlein (Abgabe: April 2017)
 - [Vergleich der magnetischen Eigenschaften von dünnen Schichten mit verschieden dicken Nanodrähten](#)
Advanced Research Lab von Marvin Gröb (Abgabe: November 2017)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Auftragung der Polarisierung über der intrinsischen Koerzitivfeldstärke für die „State-of-the-art“ Magnetmaterialien.	1
2.1	Schema zur Klassifizierung von Nanomaterialien.	6
2.2	Schematische Darstellung der Aufspaltung chemischer Bindungen in Polymeren durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen.	10
2.3	Schematische Darstellung zum Vorgang der Ionenspurätzung. Der Öffnungswinkel α berechnet sich durch das Verhältnis der Ätzraten des unbestrahlten Templates und der Ionenspur.	11
2.4	Schematisches Vorgehen beim Abscheiden von Nanostrukturen. Vergleich der Elektrodeposition und der stromlosen Abscheidung.	13
2.5	Schematische Darstellung der Strom-Zeit-Kurve während der Elektrodeposition von Nanodrähten in ionenspurgeätzten Templates.	15
2.6	Schematische Darstellung der Anordnung der magnetischen Dipole in magnetischen Materialien.	21
2.7	Schematische Darstellung der Magnetisierungskurven von Dia-, Para-, Antiferro-, Ferro- und Ferrimagneten startend vom unmagnetisierten Zustand.	22
2.8	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Domänenkonfigurationen und des resultierenden Streufelds.	23
2.9	Feldabhängigkeit der Magnetisierung eines ferromagnetischen Materials.	23
2.10	Schematische Darstellung der Koerzitivfeldstärke H_C in Abhängigkeit des Radius der magnetischen Partikel.	26
2.11	Schematische Darstellung der Hysteresekurve kleiner Partikel mit einem externen Magnetfeld einmal parallel zu der a) leichten Achse und b) schweren Achse.	26
3.1	Schematischer Aufbau einer Ätzzelle.	29
3.2	Schematischer Aufbau einer Abscheidungszone.	30
3.3	Schematische Darstellung der Messanordnung für die Schatten-Geometrie im Fall einer orthoradial magnetisierten Röhre.	37
4.1	Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Co-Nanodrähten für drei verschiedene angelegte Potentiale.	40
4.2	Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Co-Nanodrähten für drei verschiedene Temperaturen.	41
4.3	REM-Aufnahmen von Co-Nanodrähten, die bei unterschiedlichen Temperaturen elektrodeponiert werden. a) und d) 25 °C, b) und e) 45 °C und c) und f) 65 °C.	41
4.4	Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Cobalt-Nanodrähten für drei verschiedene pH-Werte.	42
4.5	REM-Aufnahmen von Co-Nanodrähten, die bei unterschiedlichen pH-Werten elektrodeponiert werden. a) pH 2 b) pH 4 und c) pH 6.	43
4.6	Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung, sowie Spannung a) und b), während der Abscheidung von Co-Nanodrähten.	44
4.7	REM-Aufnahmen von Nanodrähten aus Co, hergestellt mit a) und b) gepulstem und c) und d) statischem Potential.	44
4.8	REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Ni1-, b) NiCo005- und c) Co1-Elektrolyten.	45
4.9	EDX Detailaufnahme der Umgebung der Cobalt- und Nickel $_{K\alpha}$ -Peaks.	46
4.10	Auftragung des Cobalt-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Co ²⁺ -Anteils im Elektrolyt.	46

4.11 XRD-Detaillaufnahme der Winkelbereiche a) 40° - 46° und b) 90° - 100° von Ni-, NiCo- und Co-Nanodrähten.	47
4.12 REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Ni1-, b) NiFe01 und c) Fe1-Elektrolyten.	49
4.13 Auftragung des Eisen-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Fe ²⁺ -Anteils im Elektrolyt.	49
4.14 XRD-Detaillaufnahme der Winkelbereiche a) 40° - 46° und b) 80° - 100° von Ni-, NiFe- und Fe-Nanodrähten.	50
4.15 REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Co1-, b) CoFe010- und c) Fe1-Elektrolyten. . . .	51
4.16 EDX Detailaufnahme der Umgebung der Cobalt- und Eisen _{Kα} -Peaks.	52
4.17 Auftragung des Eisen-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Fe ²⁺ -Anteils im Elektrolyt.	52
4.18 XRD-Detaillaufnahme der Winkelbereiche a) 40° - 46° und b) 80° - 100° von Co-, CoFe- und Fe-Nanodrähten.	53
4.19 Auftragung der Magnetisierung normiert auf die Sättigungsmagnetisierung über das angelegte Magnetfeld für a) Ni-, b) Co- und c) Fe-Nanodrähte.	54
4.20 Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Drahtachse über den Cobaltgehalt in NiCo-Legierungs-Nanodrähten a) M _S und M _R und b) H _C	55
4.21 Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Drahtachse über den Eisengehalt in CoFe-Legierungs-Nanodrähten a) M _S und M _R und b) H _C	55
4.22 REM-Aufnahme der für die Flächendichtevariation verwendeten Template, von links nach rechts mit steigender Fluenz.	56
4.23 Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung, während der Abscheidung von Co-Nanodrähten in Template mit unterschiedlicher Fluenz.	57
4.24 Auftragung des Verlaufes der magnetischen Hysteresekurven von Co-Nanodrahtarrays mit unterschiedlicher Flächendichte.	59
4.25 Schematische Auftragung der Porenfläche normiert auf die gesamte Probenfläche über die Fluenz in Abhängigkeit des Porendurchmessers.	60
4.26 Auftragung der Hysteresekurven verschiedener Ni ₅₀ Fe ₅₀ -Strukturen.	60
4.27 Auftragung der Stromstärke über die Reaktionszeit für die Co-Abscheidung in drei Templaten mit unterschiedlichem Porendurchmesser.	61
4.28 REM-Aufnahme der Co-Drähte mit drei unterschiedlichen Durchmessern.	62
4.29 XRD-Messung der drei Co-Nanodraht-Proben mit unterschiedlichem Durchmesser.	63
4.30 Auftragung des errechneten Texturkoeffizienten TC(<i>hkl</i>) über den Drahtdurchmesser in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reflexe.	64
4.31 Auftragung der Hysteresekurven parallel (blau) und senkrecht (grün) zur Drahtachse der drei Nanodrahtproben mit unterschiedlichem Durchmesser.	64
4.32 Zeitlicher Verlauf des Stroms während der Abscheidung von Co-Nanodrähten in Templaten mit unterschiedlicher Porengeometrie.	66
4.33 REM-Aufnahmen der vier unterschiedlichen Drahtgeometrien.	67
4.34 Auftragung der Hysteresekurven von Co-Nanodrahtarrays mit verschiedenen Drahtgeometrien.	68
4.35 REM-Aufnahmen von elektrodeponierten Co-Nanodrähten mit unterschiedlichen Elektrolyt pH-Werten. a) pH 2, b) pH 4 und c) pH 6.	70
4.36 XRD Diffraktogramme dreier Proben, welche durch Elektrodeposition und Elektrolyten unterschiedlichen pH-Wertes synthetisiert werden.	71
4.37 Detailaufnahmen interessanter Beugungswinkelbereiche und somit einzelner Reflexe aus den Diffraktogrammen der drei Proben mit variiertem pH-Wert.	72
4.38 Auftragung des berechneten Texturkoeffizienten TC(<i>hkl</i>) über den pH-Wert des Elektrolyten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reflexe.	72
4.39 Auftragung der Hysteresekurven parallel (blau) und senkrecht (grün) zur Drahtachse der drei Nanodrahtproben synthetisiert mit Elektrolyten unterschiedlichem pH-Werts.	73
4.40 REM-Aufnahmen von Nanoröhren mit unterschiedlicher Abscheidedauer und somit unterschiedlicher Wandstärke.	76
4.41 Auftragung der erhaltenen Wandstärke über die Abscheidungszeit am Beispiel einer Cobalt-Abscheidung.	77

4.42 XRD-Diffraktogramme zweier Ni-Nanoröhren-Proben, die mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln hergestellt werden. Die korrespondierenden Reflexpositionen sind mit Hilfe der PDF2-Karten von Referenzmaterialien eingezeichnet worden.	78
4.43 TEM-Aufnahmen einer nanokristallinen Ni-Nanoröhre aus einer Ni-DMAB-Abscheidung.	78
4.44 REM-Aufnahmen von Ni-Nanoröhren, die mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel synthetisiert wurden.	79
4.45 Chemische Strukturformeln der Liganden a) Iminodiessigsäure und b) Nitrilotriessigsäure.	79
4.46 REM- und TEM-Aufnahmen der Struktur bzw. der Oberflächen nach der Herstellung mit unterschiedlichen Liganden. a) und b) Iminodiessigsäure, c) und d) Nitrilotriessigsäure.	80
4.47 Aufnahme der farblich unterschiedlichen Legierungselektrolyte in den Systemen NiCo, NiFe und CoFe.	81
4.48 REM-Aufnahme von a) und b) Ni- und c) und d) Co-Nanoröhren, die mit dem Reduktionsmittel DMAB synthetisiert werden.	81
4.49 REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher NiCo-Legierungsabscheidungslösungen.	83
4.50 Auftragung des Cobalt-Gehalts der abgeschiedenen NiCo-Legierung in Abhängigkeit der Co^{2+} -Konzentration der Abscheidungslösung.	83
4.51 REM-Aufnahme einer Nanoröhre aus a) Ni und b) $\text{Ni}_{89}\text{Co}_{11}$	83
4.52 REM-Aufnahme der Fe-Nanoröhrenstümpfe a) längster gefundenener Nanoröhrenstumpf ca. 9 μm lang und b) am Oberflächenfilm angewachsene kurze Stümpfe.	84
4.53 REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher NiFe-Legierungsabscheidungslösungen.	85
4.54 Auftragung des Eisengehalts der abgeschiedenen NiFe-Legierung in Abhängigkeit der Fe^{2+} -Konzentration der Abscheidungslösung.	85
4.55 REM-Aufnahme einer Nanoröhre aus a) Ni und b) $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$	86
4.56 REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher CoFe-Legierungsabscheidungslösungen.	87
4.57 Auftragung des Eisengehalts der abgeschiedenen CoFe-Legierung in Abhängigkeit der Fe^{2+} -Konzentration der Abscheidungslösung.	88
4.58 Auftragung der Daten der Magnetometermessung für a) NiB- und b) CoB-Nanoröhren.	88
4.59 Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Cobaltgehalt in NiCoB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C	89
4.60 Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Eisengehalt in NiFeB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C	89
4.61 Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Eisengehalt in CoFeB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C	90
4.62 REM-Aufnahmen legierter Nanoröhren, die durch die Verwendung unterschiedlicher Reduktionsmittel hergestellt wurden.	90
4.63 Auftragung der Hysteresekurven legierter Nanoröhren, die mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln hergestellt wurden.	91
4.64 REM- und TEM-Aufnahmen von CoFe-Nanoröhren mit unterschiedlicher Wandstärke.	92
4.65 Auftragung der Hysteresekurven von CoFe-Nanoröhren mit unterschiedlichen Wandstärken.	93
4.66 Struktur der stromlos synthetisierten NiCoB-Nanoröhren.	94
4.67 PEEM- und XMCD-PEEM-Aufnahmen der NiCoB- und NiFeB-Nanoröhren.	95
4.68 STXM- und XMCD-Aufnahmen einer NiCoB-Nanoröhre unter Einfluss eines extern angelegten Magnetfeldes.	96
4.69 Auftragung der Hysteresekurve a) eines CoNiB-Nanoröhrenensembles und b) einer einzelnen CoNiB-Nanoröhre.	96
4.70 XMCD-PEEM-Aufnahmen der NiCoB-Nanoröhren nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen.	97

4.71 a) und c) TEM-Aufnahmen, sowie b) SAED-Abbild der NiB-Nanoröhren, die zur Herstellung von Bi_2Te_3 -Nanoröhren verwendet werden.	99
4.72 a) SAED-Abbild, b) TEM-Aufnahme und c) EDX-Spektrum der Bi_xTe_y -Nanoröhren.	100
4.73 TEM-Aufnahme und dazugehöriges EDX-Elementen-Mapping für Bismut und Tellur.	100
4.74 Schematische Abbildung des Synthesprozesses stacheliger Nickel-Nanoröhren in einem ionenspurgeätzten Polycarbonat-Templat.	102
4.75 REM-Aufnahmen einer glatten NiB-Grundröhre a) und einer stacheligen Ni-Röhre b).	102
4.76 TEM-Analyse der Nickel-Stacheln.	103
4.77 REM-Aufnahme von Nickel-Nanoröhren, die mit Nitrilotriessigsäure hergestellt wurde anstelle von Imidodiessigsäure.	103
4.78 a) Schema für die Herstellung von Netzwerktemplaten. b), c) REM-Aufnahmen der unstacheligen und stacheligen Ni-NTNW. d), e) und f) TEM-Aufnahmen der stacheligen Netzwerke im Templat.	104
4.79 Auftragung der Zyklovoltammogramme an einem stacheligen Ni-NTNW in 0,025 M NaOH und verschiedenen Ethanol-Konzentrationen.	104
4.80 REM-Aufnahme von NiCo-Nanoröhren für 4-NP Reduktion.	105
4.81 TEM-Aufnahme eines Querschnitts von NiCo-Nanoröhren.	106
4.82 EDX Spektrum von NiCoB-Nanoröhren zur Bestimmung der Zusammensetzung.	106
4.83 XPS Detailspektren der NiCoB-Nanoröhren zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung.	107
4.84 XRD Messung der NiCoB-Nanoröhren im Templat.	108
4.85 Magnetisches Verhalten der NiCoB-Nanoröhren.	108
4.86 UV-Vis Spektren der NiCoB-Nanoröhren mit Pd-Partikeln und der NiCo-Nanodrähte während der 4-NP Reduktion.	109
4.87 Visualisierung des Wiedergewinnungsprozesses mit Hilfe eines externen Magnetfeldes.	110
4.88 Auftragung von $\ln(A/A_0)$ über die Reaktionszeit der Reduktion von 4-NP durch NaBH_4 zu 4-AP in der Gegenwart von NiCoB-Nanoröhren (a)) und NiCoB-Dünnsfilm (b)).	111
B.1 Pourbaix Diagram von Co in wässrigen Lösungen bei 25°C.	134
B.2 Pourbaix Diagram von Ni in wässrigen Lösungen bei 25°C.	134
B.3 Pourbaix Diagram von Fe in wässrigen Lösungen bei 25°C unter Berücksichtigung der Substanzen Fe, Fe_3O_4 und Fe_2O_3	135
B.4 Pourbaix Diagram von Fe in wässrigen Lösungen bei 25°C unter Berücksichtigung der Substanzen Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$	135
B.5 PDF2-Karte 1-1278 für hexagonales Cobalt.	136
B.6 PDF2-Karte 4-784 für kubisches Gold.	136
B.7 PDF2-Karte 4-850 für kubisches Nickel.	137
B.8 PDF2-Karte 5-727 für hexagonales Cobalt.	137
B.9 PDF2-Karte 12-736 für die kubische Eisen-Nickel-Awaruite-Phase.	138
B.10 PDF2-Karte 15-806 für kubisches Cobalt.	138
B.11 PDF2-Karte 25-241 für tetragonales Co_2B	139
B.12 PDF2-Karte 25-576 für tetragonales Ni_2B	139
B.13 PDF2-Karte 48-1818 für kubisches $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$	140
B.14 PDF2-Karte 65-380 für kubisches Nickel.	140

Tabellenverzeichnis

2.1 Zusammenfassung der Auswirkung der Templatherstellungsparameter auf die spätere Form und Eigenschaften der Nanostruktur.	13
2.2 Einflussfaktoren bei der stromlosen Abscheidung auf die Form der entstehenden Nanostrukturen.	19
2.3 Magnetische Kennwerte von Ni, Co und Fe.	21
4.1 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Cobaltsulfat Heptahydrat.	45
4.2 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.	48
4.3 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.	51
4.4 Magnetische Kennwerte von Ni-, Co- und Fe-Nanodrähten.	54
4.5 Zusammenfassung der Templatkennwerte für die Flächendichte Variation von Nanodrähten.	57
4.6 Zusammenfassung der Strukturkennwerte für die Flächendichte Variation der Co-Nanodrähten.	58
4.7 Zusammenfassung der Kennwerte für die Strukturgrößenvariation der drei NiFe-Strukturen in paralleler Messrichtung.	61
4.8 Zusammenfassung der Kennwerte für die Durchmesservariation der Co-Drähte.	64
4.9 Zusammenfassung der Strukturkennwerte für die Geometrievariation der Co-Nanodrähte.	67
4.10 Zusammenfassung der Kennwerte für die Geometrievariation der Co-Drähte.	69
4.11 Zusammenfassung der Kennwerte für die pH-Wert Variation bei der Synthese der Co-Nanodrähte.	73
4.12 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Nickel- und Cobaltsulfat Heptahydrat.	82
4.13 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.	84
4.14 Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Cobalt- und Eisensulfat Heptahydrat.	87
4.15 Zusammenfassung der Kennwerte für die Reduktionsmittel Variation bei der Synthese der Ni-, NiCo- und NiFe-Nanoröhren.	92
4.16 Zusammenfassung der Kennwerte für die Röhrenwandstärken-Variation bei CoFe-Nanoröhren.	93



1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlegende Theorien und Modelle zu ferromagnetischen Nanostrukturen	5
2.1	Nanomaterialien	5
2.1.1	Eindimensionale Nanostrukturen	6
2.2	Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen	6
2.2.1	Templatfreie Synthese	7
2.2.2	Templatbasierte Synthese	7
2.2.3	Metallabscheidung	12
2.3	Magnetismus von Festkörpern	20
2.3.1	Ferromagnetismus	22
2.3.2	Anisotropie im Magnetismus	24
2.3.3	Besondere Eigenschaften eindimensionaler Nanostrukturen	25
3	Experimente und Charakterisierungsmethoden	27
3.1	Verwendete Chemikalien und Reinigungsprozeduren	27
3.2	Templatherstellung	27
3.2.1	Schwerionenbestrahlung	27
3.2.2	Ionenspurätzung	28
3.3	Metallabscheidung	29
3.3.1	Elektrochemische Abscheidung	30
3.3.2	Stromlose Metallabscheidung	31
3.3.3	Aufbereitung der Nanostrukturen	33
3.4	Anwendungsexperimente	33
3.4.1	Katalyseexperimente	33
3.5	Charakterisierungsmethoden	34
3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	34
3.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie mit Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen	35
3.5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	35
3.5.4	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie	35
3.5.5	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	35
3.5.6	Röntgendiffraktometrie	36
3.5.7	Magnetische Charakterisierung durch Magnetometer mit vibrierender Probe	36
3.5.8	Magnetische Messungen durch supraleitende Quanteninterferenzeinheit	36
3.5.9	Fokussierter magnetooptischer Kerr-Effekt	36
3.5.10	Magnetische Röntgendichroismus-Photoemissionselektronenmikroskopie	37
3.5.11	Transmissionsrasterröntgenmikroskopie	37
4	Ferromagnetische Nanostrukturen - Auswertung und Diskussion der Synthese und Anwendung	39
4.1	Elektrodeposition magnetischer Nanodrähte	39
4.1.1	Entwicklung der Abscheideprozeduren	39
4.1.2	Synthese von Nanodrähten verschiedener Legierungen	44
4.1.3	Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften	53
4.1.4	Einfluss der Flächendichte auf die magnetischen Eigenschaften	56

4.1.5	Einfluss des Drahtdurchmessers auf die magnetischen Eigenschaften	60
4.1.6	Geometrieabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften	65
4.1.7	Einfluss des pH-Werts des Elektrolyten auf die magnetischen Eigenschaften	69
4.1.8	Zusammenfassung der Einflussparameter auf die magnetischen Eigenschaften von Nanodrähten	73
4.2	Stromlose Abscheidung von magnetischen Nanoröhren	75
4.2.1	Entwicklung der Abscheidungslösungen	75
4.2.2	Synthese von Nanoröhren verschiedener Legierungen	80
4.2.3	Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften	87
4.2.4	Einfluss des verwendeten Reduktionsmittels auf die magnetischen Eigenschaften	90
4.2.5	Einfluss der Wandstärke auf die magnetischen Eigenschaften	92
4.2.6	Aufklärung der magnetischen Domänenstruktur in zylindrischen Nanoröhren mit Hilfe von XMCD-PEEM	94
4.2.7	Verwendung der Strukturen als Opferanode zur Synthese von Bi ₂ Te ₃ -Nanoröhren	98
4.2.8	Verwendung der magnetischen Strukturen als Katalysatoren	100
4.2.9	Zusammenfassung der erlangten Erkenntnisse bezüglich Nanoröhren	110
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
5.1	Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse beider Synthesemethoden	113
5.2	Ausblick für weiteres Vorgehen und weitere Projekte	114
5.2.1	Nanodrähte	114
5.2.2	Nanoröhren	115
A	Literaturverzeichnis	117
B	Anhang	134
B.1	Pourbaix Diagramme	134
B.2	Zur Analyse verwendete PDF2-Karten des International Centre for Diffraction Data (ICDD)	136
B.3	Lebenslauf	141

Abkürzungsverzeichnis

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
4-AP	4-Aminophenol
4-NP	4-Nitrophenol
A/V-Verhältnis	Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis
AAO	anodisiertes Aluminiumoxid
ALD	Atomlagenabscheidung; atomic layer deposition
AR	Aspektverhältnis; aspect ratio
bcc	kubisch raumzentriert; body centered cubic
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DBSNa	Natriumdodecylbenzolsulfonat
DCM	Dichlormethan
DMAB	Dimethylaminoboran
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
E_B	Bindungsenergie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
fcc	kubischflächenzentriert; face centered cubic
FWHM	Halbwertsbreite; full width at half maximum
GMR	Riesenmagnetowiderstand; giant magnetoresistance
H_C	Koerzitivfeldstärke
hcp	hexagonal dicht gepackt
HDL	Helmholtz Doppelschicht
hex	hexagonal
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	internationale Organisation für Standardisierung
kub	kubisch
M-H-Kurve	Magnetisierungskurve
M_R	remanente Magnetisierung, Remanenz
M_S	Sättigungsmagnetisierung
MOKE	magnetooptischer Kerr-Effekt
MPMS	Messsystem für magnetische Eigenschaften
MRAM	Magnetoresistive Random Access Memory
NCG	Nanokanalgläser; nanochannel glass
NTNW	Nanoröhrennetzwerk; Nanotubenetwork
PC	Polycarbonat
PET	Polyethylenterephthalat
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung; physical vapour deposition
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen; selected area electron diffraction
SCE	Kalomelektrode; Saturated calomel electrode
SE	Seltenen Erden
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode

SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit
STXM	Transmissionsrasterröntgenmikroskopie
T_C	Curie-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UNILAC	Universal Linear Accelerator
VLS-Prozess	Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Prozess; gas-liquid-solid process
VSM	Magnetometer mit vibrierender Probe; vibrating sample magnetometry
XMCD-PEEM	magnetische Röntgendiffraktions-Photoemissionselektronenmikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z-Kontrast	Ordnungszahl-Kontrast

1 Einleitung und Motivation

Magnetische Materialien haben ein breites Einsatzgebiet ^[1–3], das sich über die letzten Jahrzehnte enorm entwickelt hat. Es erstreckt sich von den bekannten magnetischen Kompassen ^[4] und Gefrierschrankschaltern über Lautsprecher ^[5], Mikrophone ^[5], Transformatoren ^[1,2], Motoren ^[1,2], Generatoren ^[1], bis hin zu Sensoren ^[6,7], Katalysatoren ^[8–10], Datenspeichermedien ^[6,11–14], Spintronic devices ^[2,15–17], Quantumdevices (GMR und MRAM) ^[3,14,18,19] und biomedizinischen Anwendungen ^[4,14,20]. Zusätzlich bauen viele Zukunftstechnologien und moderne Entwicklungen auf Permanentmagneten auf ^[2,5,21]. Abhängig vom genauen Anwendungsbereich werden unterschiedliche magnetische Eigenschaften benötigt, weshalb ein besonderes Augenmerk auf die magnetischen Kennwerte gelegt wird.

So benötigen Elektromotoren, die eine Schlüsselkomponente in der stark umworbenen Elektromobilität sowie in den erneuerbaren Energien bilden, beispielsweise hartmagnetische Materialien mit hoher Energiedichte ^[2], während in kleinen Elektronikbauteilen, wie zum Beispiel Spezialtransformatoren, weichmagnetische Materialien eine sehr große Rolle spielen ^[1]. Dementsprechend ist eine zielgerichtete Erforschung neuer Magnetmaterialien von besonderer Bedeutung, um Werkstoffe mit bestmöglichen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung zu erhalten. Den größten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben die verwendeten Elemente, sowie die Form und Größe der Magnetstrukturen.

Im Fall von Hartmagneten werden meist NdFeB-Magnete oder andere seltenerdbasierte Magnete verwendet ^[22], da diese eine sehr hohe Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Ferrit-Magneten aufweisen ^[1], wie in Abbildung 1.1 dargestellt.

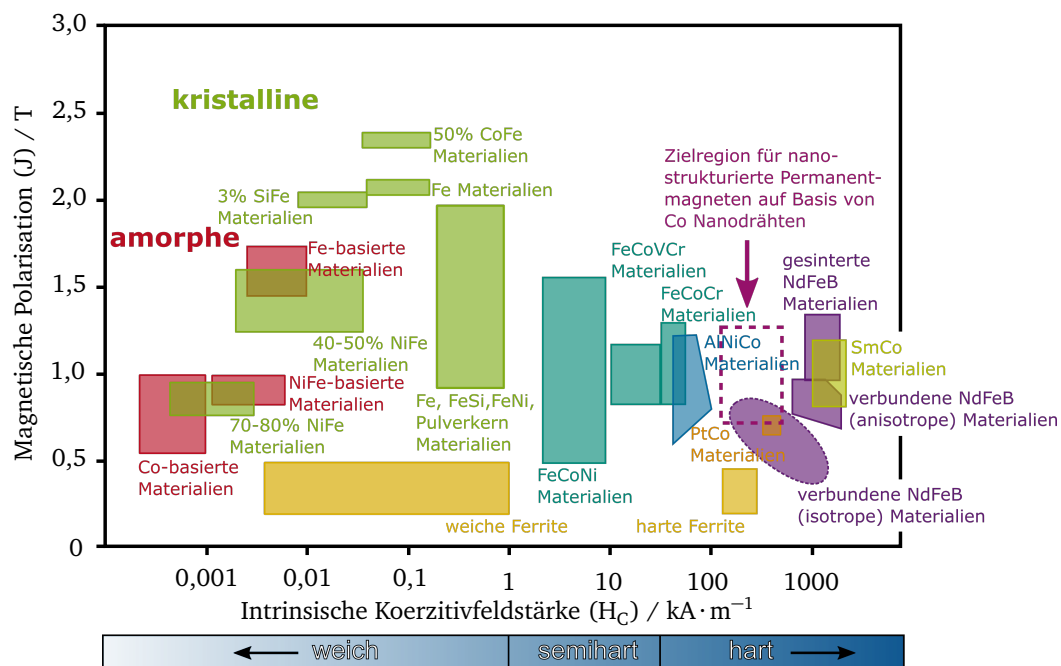


Abbildung 1.1.: Auftragung der Polarisation über der intrinsischen Koerzitivfeldstärke für die „State-of-the-art“ Magnetmaterialien. Bei Magnetmaterialien mit geringer Koerzitivfeldstärke (linker Bereich) handelt es sich um Weichmagneten, während es sich bei den hohen Koerzitivfeldern (rechter Bereich) um hartmagnetisches Material handelt ^[1].

Allerdings bringen diese Materialien auch Probleme mit sich, denn besonders die Seltenen Erden (SE), wie zum Beispiel Neodym und Dysprosium, werden fast ausschließlich in China abgebaut (ca. 97% der Weltproduktion ^[22,23]) und so existiert ein Quasimonopol für diese Elemente. Aufgrund dieses Quasimonopols unterliegen die Seltenen Erden einer hohen Kritikalität, da beispielsweise durch eine staatliche Exportbeschränkung künstliche Preisanstiege und Engpässe erzeugt werden können. Somit gilt diese Materialklasse als geopolitisch problematisch und als versorgungstechnisch

kritisch ^[22–24], was sich wiederum negativ auf die neuen Technologien auswirkt, die auf Hartmagneten basieren. Diese prekäre Situation ist unter anderem der Grund, weshalb in den vergangenen Jahren und bis heute stark an der Weiterentwicklung und Optimierung von seltenerdreduzierten ^[25–27] und seltenerdfreien ^[28–32] Magnetmaterialien geforscht wird. Auch an Recyclingprozessen von Altmagneten („urban mining“) ^[24, 33, 34] besteht großes Interesse, da diese eine Alternative zum Abbau von Seltenen Erden sein könnten.

Eine andere Möglichkeit, seltenerdfreie Magnete mit hohen Energiedichten zu entwickeln, ist neben der Veränderung der chemischen Zusammensetzung ^[31, 32] die Veränderung der äußeren Form ^[15, 17, 35]. Hierfür sind vor allem seltenerdfreie, magnetische Nanostrukturen von großem Interesse, die durch Größeneffekte und das stark vergrößerte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis veränderte magnetische Eigenschaften im Vergleich zum Vollmaterial zeigen ^[36, 37]. Laut Definition werden die Nanostrukturen aufgrund ihrer Dimensionalität in unterschiedliche Kategorien eingeteilt, wobei drei, zwei oder auch nur eine Dimension eine Größenordnung von 1 nm bis 100 nm aufweisen ^[36, 38, 39]. Somit handelt es sich bei nulldimensionalen (0D) Nanostrukturen um Nanopartikel, bei eindimensionalen (1D) Nanostrukturen um Nanodrähte, -fasern oder -röhren, während zweidimensionale (2D) Nanostrukturen Plättchen oder Dünnschichten sind. Für magnetische Nanostrukturen sind speziell eindimensionale Strukturen von besonderer Bedeutung, da in diesem Fall zusätzliche Effekte aufgrund des hohen Aspektverhältnisses (Verhältnis der Länge zum Durchmesser ($l:d$)) zu erwarten sind. Vor allem die Formanisotropie kann in diesen Strukturen die magnetischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen ^[35, 40–43].

Die 1D Nanostrukturen können mittels verschiedener Verfahren hergestellt werden, wobei grundsätzlich zwischen „Bottom up“- und „Top down“-Methoden unterschieden wird ^[14, 15]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten nasschemischen Syntheseprozesse gehören zu den „Bottom up“-Methoden, bei denen die Nanostrukturen aus noch kleineren Einheiten, wie zum Beispiel Atomen oder Atomagglomeraten, aufgebaut werden. Um die äußere Form der 1D Nanostrukturen vorgeben zu können, werden entweder formkontrollierte nasschemische Verfahren verwendet ^[29, 44, 45], die allerdings nur für geringe Aspektverhältnisse gut anwendbar sind oder es werden templatbasierte Synthesen ^[46–50] verwendet, bei denen Nanostrukturen mit einem Aspektverhältnis von bis zu 1000:1 erzeugt werden können. Durch das hohe Aspektverhältnis entsteht eine starke Formanisotropie, die einen vorteilhaften Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat ^[42, 43, 51], weshalb die Strukturen in dieser Arbeit mit Hilfe von formgebenden Templaten hergestellt werden. Abhängig davon ob Nanoröhren oder Nanodrähte hergestellt werden sollen, können zwei unterschiedliche Abscheidungsverfahren verwendet werden: Die elektrochemische Abscheidung für die Synthese von Nanodrähten ^[13, 52–57] und die redoxchemische Abscheidung, auch stromlose Abscheidung genannt ^[9, 53, 58–62], für die Herstellung von Nanoröhren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eindimensionale Nanostrukturen, sowohl Nanodrähte als auch Nanoröhren, aus den drei ferromagnetischen 3d-Übergangsmetallen Ni, Co, Fe und deren Legierungen in ionenspurgeätzten Polymertemplaten hergestellt. Im Vollmaterial zählen diese Metalle und ihre Legierungen eigentlich zu den Weich- bis Semihartmagneten, dennoch besteht die Hoffnung, dass die Größeneffekte auf Nanoebene die magnetischen Eigenschaften dieser Materialien deutlich verändern und sogar hartmagnetische Eigenschaften auf diese Weise erzielt werden können. Nach der Herstellung der Nanostrukturen werden diese auf ihre Morphologie, ihre Zusammensetzung, ihre Struktureigenschaften, sowie ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Abhängig von den Synthesebedingungen, der elementaren Zusammensetzung und der Geometrie kann das magnetische Verhalten der Strukturen beeinflusst werden und somit auf die Bedürfnisse verschiedener Anwendungen zugeschnitten werden. Zusätzlich zu dieser gezielten Einflussnahme auf die Hysterese (Hysteresedesign) für einzelne Nanostrukturarrays sollen in dieser Arbeit potentielle Nanostrukturkandidaten identifiziert werden, die mit Hilfe einer Kompaktierung als nanostrukturierte, makroskopische Permanentmagnete genutzt werden können. Die Hoffnung besteht, dass solche nanostrukturierten, seltenerdfreien Permanentmagnete mit ihren magnetischen Eigenschaften die Lücke zwischen den seltenerdfreien und seltenerdbasierten Magneten füllen können. Erste vielversprechende Ergebnisse gibt es bereits zu diesem Thema von Anagnostopoulou et al. ^[29].

Nach der Beschreibung des Themas und der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit in der Einleitung, werden im Folgenden die theoretischen Grundlagen für ein besseres Verständnis der Arbeit erläutert (Kapitel 2). In Kapitel 3 werden das experimentelle Vorgehen und die Probenpräparation für die einzelnen Charakterisierungsmethoden beschrieben. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Experimente und Anwendungsversuche dargestellt und diskutiert (Kapitel 4).

Hierbei wird zwischen der Herstellung magnetischer Nanodrähte und deren Eigenschaften und Anwendungsgebieten in Abschnitt 4.1 und der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung magnetischer Nanoröhren in Abschnitt 4.2 unterschieden. Kapitel 4 schließt mit einem Vergleich der Synthesemethoden in Anbetracht der entstandenen Nanostrukturen und ihren möglichen Anwendungen (Abschnitt 5.1) ab. Im letzten Kapitel (Kapitel 5) werden die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel zusammengefasst und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Zusätzlich dazu wird ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten und interessante Fragestellungen gegeben (Abschnitt 5.2).



2 Grundlegende Theorien und Modelle zu ferromagnetischen Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen vorgestellt. Der erste Abschnitt (2.1) erklärt den Begriff Nanomaterialien und die Unterscheidung von Nano-Objekten. Besondere Beachtung finden hierbei die eindimensionalen Nanostrukturen, da diese im Zentrum der vorliegenden Arbeit stehen. In Abschnitt 2.2 werden die unterschiedlichen Synthesemöglichkeiten für eindimensionale Nanostrukturen detailliert behandelt. Hierbei werden auch die Grundlagen zu den einzelnen Arbeitsschritten für die in dieser Arbeit hergestellten Nanostrukturen dargelegt. Magnetische Grundlagen und insbesondere die magnetischen Eigenschaften von eindimensionalen Nanostrukturen werden in Abschnitt 2.3 erläutert.

2.1 Nanomaterialien

Nanomaterialien ist der Überbegriff für Materialien, bei denen laut Definition der internationalen Organisation für Standardisierung (ISO) mindestens eine Raumdimension in der Größenordnung kleiner 100 nm sein muss^[38]. Die untere Grenze dieses Bereiches ist nicht fest formuliert, wobei sich auf ungefähr 1 nm als untere Grenze verständigt wurde. Mit dem Begriff Nanomaterialien können sowohl Nano-Objekte, wie Nanopartikel, Nanodrähte, Nanoröhren oder Dünnschichten, als auch nanostrukturierte Materialien, zu denen zum Beispiel nanokristalline Gefüge, Partikel-Aggregate oder Nanokomposite zählen, gemeint sein^[38]. Nanostrukturierte Materialien liegen selbst nicht in der Größenordnung zwischen 1 nm und 100 nm, aber die Untereinheiten aus denen die Materialien aufgebaut sind, genügen diesen Kriterien.

Nano-Objekte hingegen entsprechen der notwendigen Größenordnung. Diese beiden Unterkategorien können auch überlappen, da selbst Nano-Objekte aus kleineren Einheiten aufgebaut werden können und so nanostrukturierte Nano-Objekte darstellen. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist, können Nano-Objekte in weitere Unterkategorien eingeordnet werden. Dies geschieht anhand der Anzahl an verbleibenden makroskopischen Dimensionen: Nulldimensionale (0D), eindimensionale (1D) oder zweidimensionale (2D) Nano-Objekte. Bei nulldimensionalen Objekten handelt es sich demnach um Objekte, deren drei Raumdimensionen sich im Größenbereich von 1 nm bis 100 nm befinden, zum Beispiel Nanopartikel und Quantendots^[39,40,63]. Zu den 1D Objekten zählen hauptsächlich Nanofasern, -röhren, -drähte und -stäbe, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen^[52,64–66]. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass in dieser Arbeit der Einfachheit halber auch dann noch von Nanodrähten gesprochen wird, wenn der Durchmesser etwas größer als 100 nm, aber deutlich kleiner als 1 μm ist. Diese Drähte müssten der Definition nach eigentlich Submikrodrähte heißen. Auch bei den hergestellten Nanoröhren haben oft einen Durchmesser, der die Grenze von 100 nm überschreitet, allerdings ist in diesen Fällen die Wandstärke in der Regel im nanoskaligen Bereich und somit ist die Bezeichnung Nanoröhre zulässig. 2D Nano-Objekte haben lediglich in einer Dimension die Größeneinschränkung von 100 nm, hierzu gehören dünne Schichten und Filme sowie Nanoplättchen^[67–69]. Es kann gezeigt werden, dass diese Einteilung nicht immer eindeutig ist. So kann zum Beispiel eine Nanoröhre entweder als 1D Hohlstruktur, als gerollter Dünnschicht oder abhängig vom Aufbau als nanostrukturiertes Material verstanden werden. Im zweiten Fall können die Strukturparameter auch größer als 100 nm sein, allerdings muss die Röhre dann aus Nanopartikeln aufgebaut oder grundsätzlich nanokristallin sein. Da in dieser Arbeit hauptsächlich 1D Nanostrukturen synthetisiert und verwendet werden, sind diese im nächsten Unterkapitel (2.1.1) noch einmal detaillierter beschrieben.

Unabhängig von der Art der Nanostruktur sind elementare Gemeinsamkeiten festzustellen: Durch die immer kleiner werdenden Dimensionen steigt die Anzahl der Atome an der Oberfläche im Verhältnis zu denen im Volumen deutlich. Folglich steigt auch das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis (A/V -Verhältnis) bei kleiner werdenden Strukturen. Beim Übergang von der Mikrometerskala zur Nanometerskala steigt die spezifische Oberfläche um drei Größenordnungen. Die Steigerung der Oberfläche und der damit verbundenen freien Oberflächenenergie führt zu einer Veränderung der interatomaren Abstände an der Oberfläche. Im Fall von Metallen verkleinern sich die Atomabstände^[70]. Aufgrund dieser Relaxation des Gitters an der Oberfläche und der damit verbundenen graduellen Dichteänderung verändern sich

auch andere Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bindungsstärke, die Bindungslänge, die Leitfähigkeit, die Ionen- oder Atommobilität, der Brechungsindex und sogar die beschreibende Wellenfunktion wird modifiziert. Insgesamt weisen Nanomaterialien im Vergleich zu Vollmaterialien andere physikalische Eigenschaften auf.

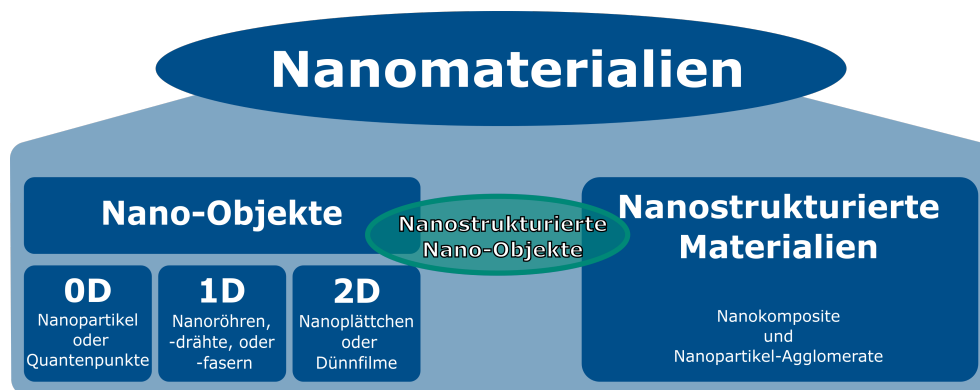


Abbildung 2.1.: Schema zur Klassifizierung von Nanomaterialien.

2.1.1 Eindimensionale Nanostrukturen

In den letzten Jahren sind 1D Nanostrukturen wie Drähte, Stäbe und Röhren intensiv in den Fokus von Forschung und Entwicklung gerückt. Dies liegt vor allem an der hohen Strukturanisotropie sowie den einzigartigen Quanteneffekten der 1D Strukturen, welche zum Beispiel neue elektronische Eigenschaften hervorrufen^[71]. Zusätzlich besitzen 1D Strukturen eine hohe mechanische Stabilität, die bei entsprechenden Materialien nicht nur auf die Größe sondern auch auf eine geringe Versetzungsdichte zurückzuführen ist^[70]. Ein besonders interessantes Maß mit großem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, welches gleichzeitig eine gute Beschreibung für die Strukturanisotropie gibt, ist das Aspektverhältnis (aspect ratio: AR). Dieses berechnet sich mittels Gleichung 2.1 und setzt die Strukturlänge l mit dem Strukturdurchmesser d ins Verhältnis.

$$AR = \frac{l}{d} \quad (2.1)$$

So hat ein Nanodraht mit einem Durchmesser von 60 nm und einer Länge von 30 μm ein Aspektverhältnis von 500:1, was für Nanostrukturen einen sehr hohen Wert darstellt^[19,42]. Je höher das Aspektverhältnis ist, desto stärker muss der Herstellungsprozess kontrolliert werden, da das Material ansonsten dazu tendiert, kompakte Materialien oder Materialcluster zu erzeugen. Eine Übersicht über mögliche Syntheseprozesse der 1D Nanostrukturen wird im nächsten Unterkapitel 2.2 gegeben.

2.2 Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen

Aufgrund des großen Interesses an 1D Nanostrukturen wurden in der Vergangenheit verschiedene Verfahren entwickelt, um diese Strukturen zu synthetisieren oder zu fertigen. Grundsätzlich werden die Herstellungsverfahren in zwei Kategorien unterteilt, den „Top-down“-Ansatz, der seinen Ursprung in der Nanophysik hat, und den „Bottom-up“-Ansatz, der auf der Nanochemie basiert^[72]. In Top-down-Methoden wird ein makroskopisches Material verwendet und durch äußere Einflüsse immer weiter verkleinert, bis die entstandenen Strukturen die gewünschte Größe erreicht haben. Die bekanntesten Beispiele für solche Prozesse sind das Mahlen von Materialien mittels Kugelmühle oder das gezielte Ätzen in einem Lithographieprozess. Diese Herangehensweisen sind relativ teuer^[39], langsam und das aufzulösende bzw. entfernte Material geht als Abfall verloren. In Anbetracht der ineffizienten Ressourcennutzung kann dieses Verfahren für die Herstellung von 1D Nanostrukturen nicht als vorteilhaft bewertet werden.

Der Bottom-up-Ansatz basiert auf dem Verfahren, bei welchem aus möglichst kleinen Untereinheiten die gewünschte Struktur zusammengesetzt wird. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Herstellung von Nanopartikeln aus kolloidaler Dispersion oder das spontane Selbstanordnen (self-assembly) von Molekülen in stabile wohldefinierte Strukturaggregate. Bei diesem Ansatz werden die Strukturen aus Molekülen oder Atomen aufgebaut, wodurch ressourcenschonend und dementsprechend größtenteils günstigere Nanostrukturen hergestellt werden können. Zusätzlich dazu ist es auch möglich, diese Nanomaterialien in großen Mengen auf chemischem Wege zu synthetisieren.

Für die Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen ist vor allem die anisotrope Geometrie von besonderer Bedeutung. Diese kann am einfachsten in den Bottom-up Methoden eingestellt werden. Hierzu ist es notwendig, anisotropes Wachstum herbeizuführen. Dies kann entweder durch die Kristallstruktur des Materials oder durch ein Templat vorgegeben sein, sowie durch ein kontrolliert angelegtes Potential oder durch grenzflächenaktive Substanzen erzeugt werden. Deshalb wird in diesem Zusammenhang zwischen templatfreien (Abschnitt 2.2.1) und templatbasierten Synthesemethoden (Abschnitt 2.2.2) unterschieden^[70].

2.2.1 Templatfreie Synthese

Bei der templatfreien Synthese kann das anisotrope Wachstum nicht über ein formgebendes Templat bewirkt werden, sondern muss auf Basis anderer Faktoren initiiert werden. Hierbei spielen unter anderem Prozesse wie das spontane Wachstum eines Gas-Flüssigkeit-Feststoff Prozesses (VLS)^[73,74], Elektrosponnen^[70] und Formkontrolle^[29,75,76] wichtige Rollen. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit nasschemischen Verfahren beschäftigt, wird im weiteren der Prozess der Formkontrolle mit Hilfe von grenzflächenaktiven Substanzen beschrieben. Für weitere Information zu den anderen templatfreien Synthesemöglichkeiten von 1D Nanostrukturen sei aber an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen^[39,70,77].

Der als Formkontrolle bekannte Prozess basiert auf dem Prinzip der selektiven Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen an bestimmten Kristallfacetten und steuert somit das richtungsabhängige Partikelwachstum. Zu den wichtigsten Vertretern dieser Stoffklasse gehören unter anderem Polyvinylpyrrolidon (PVP)^[75,76,78–80], Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)^[39,70,76,80,81] und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)^[44,82,83]. Letzteres findet vor allem bei der Synthese von Gold-Nanostrukturen Anwendung, da es hier bevorzugt an der (100)-Kristallfacette adsorbiert wird und somit zu einem verstärkten Wachstum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung führt^[44]. Mit der templatfreien Synthese kann eine hohe Anzahl an Nanostrukturen auf kleinstem Raum synthetisiert werden, wobei durch Variation von Temperatur, pH-Wert sowie der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz verschiedenste Formen eingestellt werden können^[81]. Allerdings ist die Ausrichtung der Strukturen, gerade bei hohen Aspektverhältnissen, schwierig. Daher wird dieses Verfahren für die magnetischen Drähte mit hohem Aspektverhältnis in dieser Arbeit nicht verwendet.

2.2.2 Templatbasierte Synthese

Der Begriff Templat kommt aus dem Englischen und bedeutet so viel wie Vorlage oder Schablone. Ein Templat gibt extrinsisch die genaue geometrische Form von zum Beispiel Nanostrukturen vor. Die entstehenden Strukturen sind im Grunde das Negativ der Templatform. Ein solches Templat verhält sich demnach genau wie eine Gussform, die durch ihren Raumanpruch das Füllmaterial in eine gewisse geometrische Form bringt. Für die Herstellung von 1D Nanostrukturen können verschiedene Templattypen zum Einsatz kommen. Es wird vor allem zwischen weichen Templaten (Abschnitt 2.2.2.1) und harten Templaten (Abschnitt 2.2.2.2) für die Herstellung von 1D Nanostrukturen unterschieden. Große Mengen von Nanostrukturen sind mit diesen templatbasierten Präparationsprozessen zwar schwierig herzustellen, da nur ein begrenztes Volumen in den dünnen Templatmembranen zur Verfügung steht. Allerdings können durch das Templat die Dimensionen der Nanodrähte und -röhren sehr gut kontrolliert und eingestellt werden.

2.2.2.1 Weiche Template

Weiche Template bestehen aus Materialien, die sich zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand befinden. Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind Flüssigkristalle^[84,85], Gele^[86,87] und Mizellen bildende Materialien, wie zum Beispiel Block Copolymere^[84,88–90]. Solche Materialien organisieren sich unter bestimmten äußeren Bedingung selbst und bilden sogenannte Mizellen aus. Je nach Syntheseparametern kann die Größe und die geometrische Form der Mizellen verändert werden (sphärisch, zylindrisch oder netzwerkförmig). Somit sind diese Templattypen sehr flexibel einsetzbar. In die Mizellen können dann die gewünschten Materialien abgeschieden und somit wohldefinierte Nanopartikel oder Nanoröhren ausgebildet werden. Dieses Templatprinzip wird hauptsächlich für die Synthese von porösen anorganischen Mikro- oder Nanostrukturen verwendet^[90]. Wichtig für die Herstellung und Verwendung weicher Template ist das Verständnis für den Herstellungsprozess und damit verbunden die Selbstorganisation der Tenside in einer Lösung, welche keine anorganischen oder organischen Grundsubstanzen enthält. Damit sich Mizellen bilden muss die Temperatur des Systems oberhalb der Krafft-Temperatur liegen^[84,90]. Die Konzentration der Tenside muss dann langsam erhöht werden, bis zu dem Punkt, an dem sich spontan Mizellen bilden.

Neben der Verwendung der weichen Template für die direkten Synthese von anorganischen Nanostrukturen werden diese auch oft in Kombination mit harten Templaten eingesetzt. Dies wird auch als Doppeltemplatierung bezeichnet. Hierbei wird beispielsweise die äußere Form durch das harte Templat vorgegeben und das weiche Templat ist für die Einführung der Mesoporesizität des Füllmaterials zuständig^[84,91]. So können sehr fein und präzise nanostrukturierte Nano-Objekte oder Nanokomposite hergestellt werden.

2.2.2.2 Harte Template

Das Verwenden von harten Templaten wird auch als „Nanocasting“ bezeichnet. Es beschreibt das Füllen oder Beschichten der starren Template mit dem gewünschten Material, sodass nach dem Entfernen des Templates eine genaue Replik der Porengeometrie aus dem Zielmaterial vorliegt^[90]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund der aggressiven Chemikalien aus dem Abscheidungsprozess in einzelnen Fällen das Templatmaterial beschädigt wird und sich somit die Porenarchitektur ändern kann^[84]. Unabhängig davon weisen die harten Template eine sehr hohe Formfestigkeit im Vergleich zu weichen Templaten auf, wodurch sich die Form des Endprodukts sehr gut kontrollieren lässt. Hierzu können eine Vielzahl von Materialien mit starren Strukturen oder speziellen Merkmalen in der Größenordnung von einigen μm oder nm verwendet werden. Grundsätzlich werden die harten Template in unterschiedliche Templatklassen unterteilt: (i) Fasern und Partikel^[70,92,93], (ii) Opfertemplate^[94–97] oder (iii) Hohltemplate^[49,70,90,98–101]. Da die Beschreibung und Erklärung aller möglichen Templattypen den Umfang dieser Arbeit übersteigen würde, wird sich hier auf die verwendete Templatklasse der Hohltemplate beschränkt.

Hohltemplate sind meist makroskopische Objekte, die von Poren durchzogen sind. Für parallel orientierte, homogene 1D Nanostrukturen werden hauptsächlich Nanokanalgläser („nanochannel glass“ (NCG))^[66,100–102], anodisierte Aluminiumoxid (AAO) Membranen^[103–107], sowie ionenspurgeätzte Polymertemplate^[98,99,108] verwendet. Die Nanostrukturen für die vorliegende Arbeit werden ausschließlich in ionenspurgeätzten Templaten hergestellt, da diese chemisch inert im Bezug auf die meisten Abscheidungslösungen sind. Dies ist für AAO nicht der Fall, da es in stark sauren oder alkalischen Lösungen zersetzt wird oder zumindest starke Reaktionen eingeht. Zusätzlich dazu unterscheidet sich die Porenanordnung von AAO zu der ionenspurgeätzten Template. In AAO liegen die Poren meist in einer regelmäßigen hexagonalen Anordnung vor^[109,110], während die Poren in ionenspurgeätzten Templaten stochastisch im Templat verteilt sind^[98,108,111]. Diese Unordnung ist im Herstellungsprozess begründet.

Abhängig von den Anforderung der Syntheseroute, der Notwendigkeit das Templat nach der Synthese aufzulösen oder dem Verwenden der Struktur im Templat, müssen Vor- und Nachteile der verschiedenen Templatvarianten für eine finale Entscheidung geprüft werden. Der Prozess der Templatherstellung ionenspurgeätzter Template, die in dieser Arbeit verwendet werden, wird im folgenden Abschnitt erklärt.

Der Prozess zur Herstellung ionenspurgeätzter Template beginnt mit der Ionenbestrahlung des Templatmaterials. In einem zweiten Schritt werden die entstanden Schadenszonen mit Hilfe chemischer Ätzverfahren aufgeweitet.

Der erste Schritt der Herstellung ionenspurgeätzter Template stellt die Strahlenbehandlung zur Erzeugung latenter Schadenszonen dar. Diese kann mit zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. Einerseits können die Zerfallsprodukte schwerer, radioaktiver Elemente, wie Californium oder Uran, genutzt werden^[112]. Dabei wird beispielsweise ein Urantarget einem Neutronenbeschuss ausgesetzt^[99]. Die freigesetzten Zerfallsprodukte treten in beliebigen Winkeln aus dem Target heraus, was zu gekreuzten, zufällig verteilten Schadenszonen im Templat führt. Um parallele Schadensspuren zu erhalten, muss ein Kollimator eingesetzt werden. Dieser Prozess zeichnet sich durch eine hohe Zeitstabilität des Ionenflux sowie verhältnismäßig geringen Kosten aus. Wird kein Kollimator verwendet, können relativ einfach 3D Netzwerkstrukturen in den Templaten mit hoher Porosität, nicht parallelen Schadensspuren und geringer Überlappung erzeugt werden. Nachteile dieses Verfahrens sind die radioaktive Kontamination des Templatmaterials, der geringe Einfluss auf die Winkelverteilung und auf die Flusssdichte. Zusätzlich weisen die erzeugten Schadenszonen häufig unterschiedliche chemische Eigenschaften auf, da die Zerfallsprodukte aus dem Neutronenbeschuss unterschiedliche Massen und Energien aufweisen^[99].

Im zweiten Fall wird zur Erzeugung latenter Schadenszonen eine Beschleunigeranlage verwendet. Die Bestrahlung erfolgt mit hochenergetischen Ionen (meist Ar, Xe, Au, Pb, Bi oder U^[49, 52, 55, 113, 114]), die durch die Beschleunigung Energien von einigen MeV pro Nukleon aufweisen. Überschreiten die Energien nicht die Coulomb-Barriere, so entstehen bei der Bestrahlung keine radioaktiven Nebenprodukte^[99]. Dieser Prozess zeichnet sich durch eine bessere Fokussierbarkeit des Ionenstrahls aus. Dies führt zu einer definierten Anordnung der Ionenspuren und einer Einstellbarkeit der Fluenz (Ionenanzahl pro Fläche; Φ), was eine Variation der Porosität sowie des mittleren Abstands der Schadenszonen ermöglicht. Außerdem besitzen die beschleunigten Ionen alle die gleiche Masse und Energie. Daraus ergibt sich ein identisches chemisches Verhalten der Schadenszonen und folglich führt es zum gleichmäßigen Ätzverhalten. Ein weiterer Vorteil sind die weitaus höheren Energien der Ionen, was eine Durchstrahlung von dickeren Templaten ermöglicht. Als Nachteil dieses Prozesses sind die hohen Kosten für das Betreiben eines solchen Beschleunigers zu nennen, sowie die geringe Zeitstabilität des Ionenflusses^[99]. Zudem ist die Anzahl geeigneter Beschleunigeranlagen weltweit begrenzt, was die Verfügbarkeit bestrahlter Template stark einschränkt.

Für die vorliegende Arbeit werden ausschließlich Template verwendet, deren Schadenszonen mit Hilfe eines Ionenstrahls aus einem Teilchenbeschleuniger erzeugt wurden. Unabhängig davon, welcher der beiden Prozesse genutzt wird, sind die grundlegenden Mechanismen während der Bestrahlung und Ätzung die gleichen und werden im Folgenden genauer beschrieben.

Das beschleunigte Ion durchdringt das Templat, wobei es mit diesem wechselwirkt und dabei seine Energie an das Templatmaterial abgibt und somit langsamer wird. Abhängig von den Eigenschaften des Templatmaterials werden die Ionen schwächer oder stärker gebremst, was als Stopping-Power (S) des Materials bezeichnet wird. Die Stopping-Power des Materials wird durch den Energieverlust (dE) des Bestrahlungsions entlang seiner Wegstrecke (dx) berechnet, siehe Gleichung 2.2.

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (2.2)$$

Liegt die Energie zwischen einigen $\text{keV} \cdot \text{u}^{-1}$ bis mehreren $\text{MeV} \cdot \text{u}^{-1}$, so interagieren die Ionen mit den Elektronen und dem Kern der Targetatome. Somit setzt sich der Gesamtenergieverlust aus diesen beiden Hauptbestandteilen zusammen: Elektronischer Energieverlust ($\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$) und nuklearer Energieverlust ($\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$). Hat das Projektilion eine Energie unterhalb von $10 \text{ keV} \cdot \text{u}^{-1}$, dominiert das nukleare Abbremsen, welches als elastische Stöße mit den Targetatomen verstanden werden kann. Im Fall von Energien über $100 \text{ keV} \cdot \text{u}^{-1}$ wird die Energie hauptsächlich durch inelastische Interaktionen mit den Elektronen des Targetmaterials ausgetauscht. Da beim Herstellungsprozess für Template meist Ionenergien von 6-11 MeV pro Nukleon verwendet werden^[99, 113], überwiegt die elektronische Wechselwirkung. Dies führt zu einem großen Energieeintrag von 10-20 keV pro Nanometer^[99], was im Templatmaterial zu großen strukturellen Veränderungen, Ionisationsprozessen, Radikalbildung, Amorphisierung, Bildung neuer funktioneller Gruppen,

sowie zur Auftrennung chemischer Bindungen führt. Diese genannten Prozesse finden in einem Bereich von einigen Nanometern um die Ionenspur herum statt^[115]. Ausgehend von der Ionenspur nimmt die Materialdegradation radial mit dem Abstand aufgrund der geringer werdenden Energiedichte ab. Als Schadenszone wird die Region mit ausgeprägter Materialdegradation bezeichnet^[112]. In Abbildung 2.2 ist schematisch die Aufspaltung chemischer Bindungen in Polymeren durch hochenergetische Strahlung in Polymeren durch hochenergetische Strahlung gezeigt.

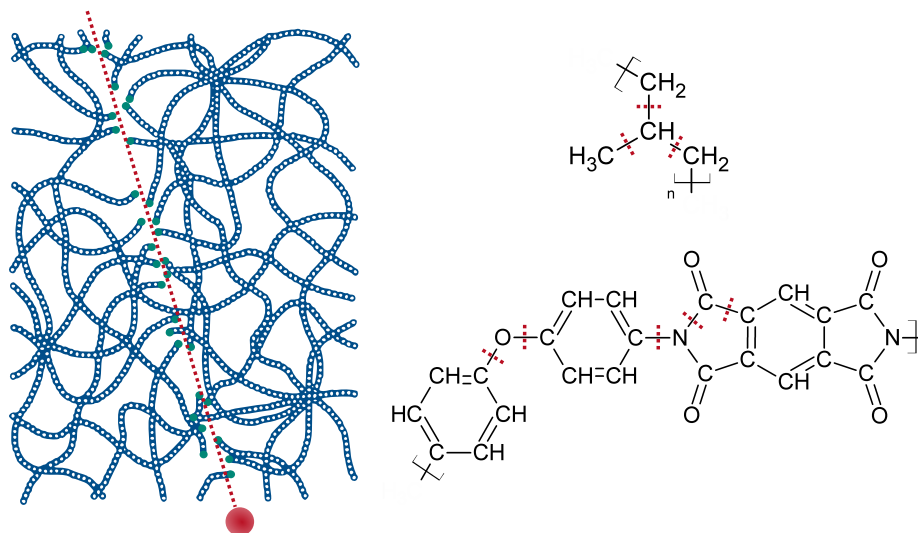


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Aufspaltung chemischer Bindungen in Polymeren durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen. Beispielhaft gezeigt an Polypropylen und Polyimid (Kapton)^[112].

Da unterhalb von $10 \text{ keV} \cdot \text{u}^{-1}$ das nukleare Abbremsen dominiert, steigt die Energiedeposition pro Streckeneinheit deutlich an. Damit die Schadenszonen gleichmäßig aufgeätzt werden können, sollte die Templatdicke so gewählt werden, dass im Templat kein nukleares Abbremsen stattfinden kann und eine homogene Energiedeposition zu gleichmäßigen Ätzeigenschaften führt.

Durch die Materialveränderung entlang der Ionenspur, die während der Bestrahlung hervorgerufen wird, besitzt die Schadenszone insgesamt eine geringere Dichte, andere chemische Eigenschaften und eine höhere Reaktivität als das unbestrahlte Vollmaterial^[98,99,116,117]. Dies führt zu einer Erhöhung der Ätzrate entlang der Schadenszone im Vergleich zum unbeschädigten Material, wodurch die Schadenszonen selektiv geätzt werden können. Dafür kommen überwiegend Ätzmittel zum Einsatz, die bereits mit dem Vollmaterial eine mäßige Reaktivität zeigen. Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Polymerfolien aus Polycarbonat (PC) und Polyethylenterephthalat (PET) als Templat verwendet. Die Ionenspuren in diesen Templaten können mit heißer Natronlauge aufgeätzt werden. Es kommt bei der Ätzung zu einem nukleophilen Angriff der Hydroxidionen auf die Carbonylgruppen und somit zu einer Zerteilung der Polyesterketten.

Dieser Ätzprozess ist letztendlich für die Form und den Durchmesser der entstehenden Nanoporen und somit auch für die späteren Nanostrukturen verantwortlich. Durch Einflussfaktoren, wie Temperatur, Zusammensetzung und Konzentration der Ätzlösung, kann die Ätzrate entlang der Schadenszone (Spurätzrate, v_t) sowie die des unbestrahlten Vollmaterials beeinflusst (Bulkätzrate, v_b) werden^[98,99,118]. Das Verhältnis der beiden Ätzraten (Schadenszone zu Vollmaterial) bestimmt den Öffnungswinkel (α) der erzeugten Pore (Gleichung 2.3 und Abbildung 2.3).

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{v_b}{v_t}\right) \quad (2.3)$$

Dabei ist die Ätzrate des Vollmaterials lediglich von den bereits genannten Faktoren abhängig, während dies bei der Spurätzrate deutlich komplizierter ist. Die Einflussfaktoren auf die Spurätzrate lassen sich in vier Kategorien unterteilen: Reaktivität des Templatmaterials, Bestrahlungsbedingungen, Nachbestrahlungsbedingungen und Ätzbedingungen^[99].

Größenordnung des inneren Kerns der Ionenspur, (ii) die Diffusionsrate der Tensidmoleküle unterscheidet sich deutlich von der Diffusionsrate der Natronlauge und (iii) die Moleküle des oberflächenaktiven Stoffes werden an der Oberfläche des Templates adsorbiert und verändern in diesem Bereich die Empfindlichkeit gegenüber der Ätzlösung^[49]. Kommt es zum Kontakt der modifizierten Ätzlösung und dem Polymer, bildet sich zunächst eine Schicht aus dem Tensid, die die Oberfläche des Templates vor den Hydroxidionen der Natronlauge schützt. Die Hydroxidionen können aber durch diese Schicht durchdiffundieren und erzeugen nach einiger Zeit an den Schadenszonen erste Mulden. Erlangen diese Mulden einen gewissen Durchmesser, so dringt schließlich das Tensid in die Spur ein und bedeckt die Porenwände. Da die Größe der Moleküle aber in der gleichen Größenordnung wie der Durchmesser der Schadenszone ist, blockieren sie sich ab einem gewissen Punkt selbst und ein weiteres Eindringen des Tensids in das Templat ist nicht möglich. Die viel kleineren Hydroxidionen werden allerdings nicht blockiert und dringen in das Poreninnere ein. Da die Porenwände in der Tiefe des Templates aufgrund der Blockade am Eingang der Pore nicht mit dem Tensid überzogen sind, ist die Bulk-Ätzrate hier deutlich größer als an den Oberflächen. Somit weitet sich die Pore in der Mitte schneller aus als an den Oberflächen^[49]. Neben der Porengeometrie kann auch der Durchmesser der Pore durch die Ätzzeit sehr präzise eingestellt werden.

Das Templatmaterial beeinflusst nicht nur das Ätzratenverhältnis, sondern trägt auch zu besonderen Strukturmerkmalen durch den Materialtyp bei. So sind die Porenwände von PC-Templaten deutlich glatter^[48] als die in PET^[121]. Hier treten oft Hohlräume senkrecht zur Porenoberfläche auf^[121]. Dieser Effekt hängt mit der heterogenen Struktur des PETs zusammen, da dieses sowohl kristalline als auch amorphe Teilbereiche aufweist.

Abgesehen von den genannten Unregelmäßigkeiten, die auch im Speziellen Vorteile bieten können, können durch die ionenspurgeätzten Template und ihre vielfältigen Parametervarianten die Dimensionen und Geometrien der Nanostrukturen kontrolliert werden. Der genaue Zusammenhang zwischen Templatherstellungsparameter und der späteren Eigenschaft der Nanostruktur ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Hervorzuheben ist die unabhängige Einstellbarkeit der einzelnen Porenparameter, sowie der große Umfang an Veränderungsmöglichkeiten. Die Templatdicke bestimmt beispielsweise die Länge der Pore. Die maximale Porenlänge ist durch das Durchdringungsvermögen der Schwerionen im Templatmaterial gegeben. Der Winkel und die Fluenz der Ionenbestrahlung geben die Orientierung und die Anzahl der Poren pro Fläche vor. Die Ätzzeit und die Ätzbedingungen bestimmen den Durchmesser und die Form der Poren. Bei der Flächendichte der Ionenstrahlung gibt es nahezu keine Beschränkung. Es besteht die Möglichkeit, Einzelporen^[99] sowie Systeme mit mehreren Milliarden Spuren pro Quadratzentimeter zu realisieren. Allerdings treten bei hohen Dichten oftmals Überlappungen der Ionenspuren auf. Der Porendurchmesser wird durch die Zeit, die für eine durchgängige Ätzung der Pore benötigt wird, nach unten hin limitiert. Diese Limitierung ist stark abhängig von der Templatdicke. Durch wiederholte Bestrahlung aus unterschiedlichen Winkeln ist es zudem möglich, neben parallelen Porenanordnungen auch komplexe Netzwerkstrukturen zu erhalten.

2.2.3 Metallabscheidung

Zur Synthese von 1D Nanostrukturen gehört neben der Herstellung eines geeigneten Templates auch die Befüllung desselben mit dem gewünschten Material. Hierfür können verschiedene Methoden angewendet werden, wobei zwischen Abscheidungsverfahren aus der Gasphase^[36, 39, 100, 122, 123] und aus der Flüssigphase^[52, 53, 56, 57, 61, 124–127] unterschieden wird. In dieser Arbeit werden Synthesemethoden aus der flüssigen Phase verwendet, welche in Elektrodeposition^[52, 53, 56, 57, 124], chemische Bad-Abscheidung^[125] und stromlose Abscheidung^[53, 61, 124, 126, 127] unterschieden werden. Grundsätzlich können mit allen drei Methoden sowohl Nanodrähte als auch Nanoröhren hergestellt werden. Allerdings ist es aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsprozesse einfacher mittels stromloser Abscheidung und chemischer Bad-Abscheidung Nanoröhren herzustellen, während die Elektrodeposition einfacher zu Drähten führt. In Abbildung 2.4 ist das Vorgehen bei der stromlosen Abscheidung im Vergleich zur Elektrodeposition schematisch dargestellt. Diese beiden Abscheidungsverfahren werden in den folgenden Abschnitten 2.2.3.1 und 2.2.3.2 im Detail erläutert.

Tabelle 2.1.: Zusammenfassung der Auswirkung der Templatherstellungsparameter auf die spätere Form und Eigenschaften der Nanostruktur.

Herstellungsparameter des Templates	Auswirkung auf die entstehende Nanostruktur
Dicke des Templates	Strukturlänge
Templatmaterial	Chemische Beständigkeit; Sonderformen z.B. für Poren in Schichtsilikaten (Glimmer) mit rautenförmiger Grundfläche
Bestrahlungsfluenz (Φ)	Strukturflächendichte; mittlerer Abstand der Strukturen
Bestrahlungswinkel und Mehrfachbestrahlungen	Parallele Strukturen in einem bestimmten Winkel zur Templatoberfläche oder bei Mehrfachbestrahlungen aus unterschiedlichen Richtungen; sogar Netzwerkstrukturen
Ätzbedingung	Porengestalt; einseitige Ätzung kann zu konischer Porenform führen, zweiseitige Ätzung führt je nach Ätzbedingung zu zylindrischer, bikonischer oder spindelförmiger Gestalt
Ätzdauer	Porendurchmesser

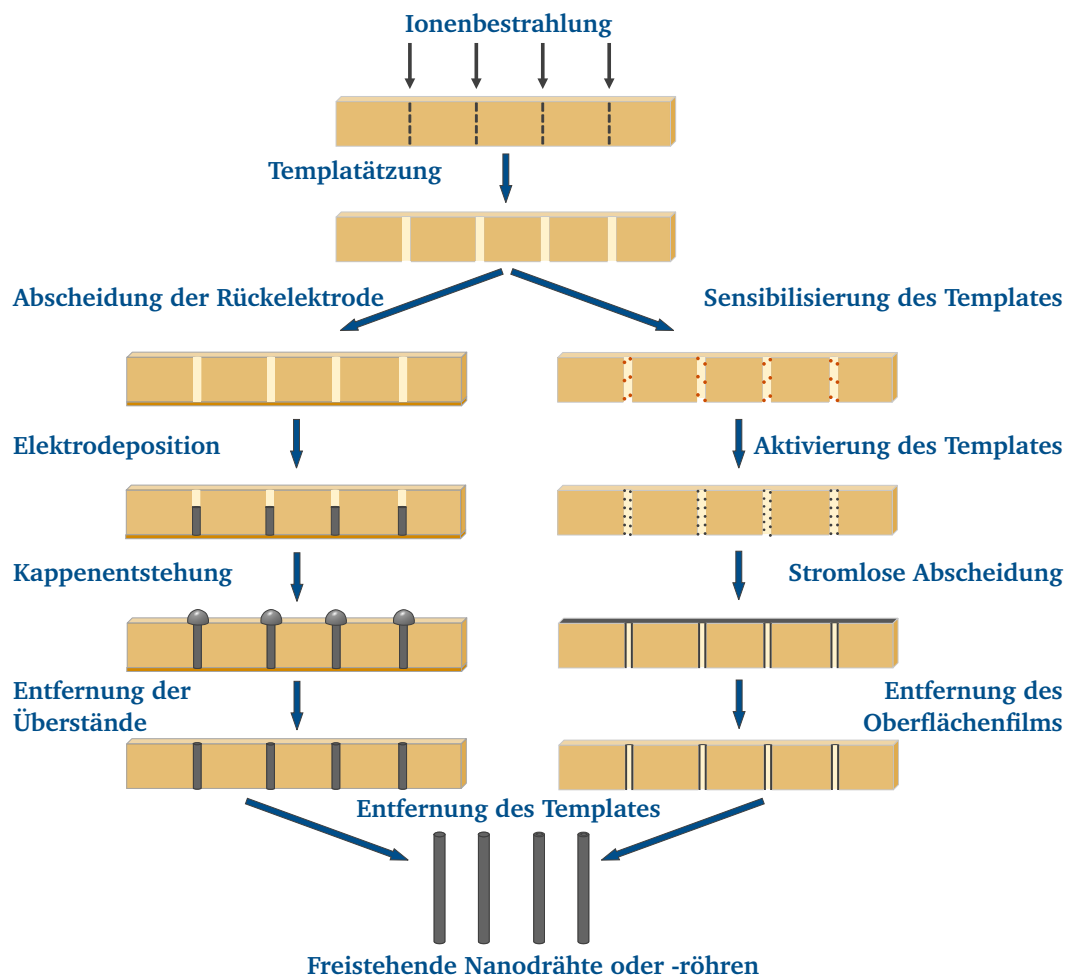


Abbildung 2.4.: Schematisches Vorgehen beim Abscheiden von Nanostrukturen. Vergleich der Elektrodeposition und der stromlosen Abscheidung.

2.2.3.1 Elektrodeposition von Metallen

Die elektrochemische Abscheidung (auch galvanische Abscheidung oder Elektrodeposition genannt) von Metallen (M) basiert auf der Reduktion von Metallionen in einem Elektrolyten. Diese Reduktion findet bei der Herstellung von Nanostrukturen in den Nanoporen des Templates statt. Die Reduktion von Metallionen (M^{z+}) in wässriger Lösung kann mit Reaktionsgleichung 2.4 beschrieben werden.



Hierbei ist $M^{z+}(aq)$ ein Metallion mit dem Ladungszustand z^{+} in Wasser gelöst, ze^{-} die Anzahl der Elektronen e^{-} und $M(s)$ das entstehende Metall.

Die Elektronen, die für diesen Prozess benötigt werden, stellt eine externe Stromquelle bereit. Zwei Elektroden (Kathode und Anode) werden mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht. Hierbei ist laut Definition die positiv geladene Elektrode die Anode, während die negativ geladene Elektrode als Kathode bezeichnet wird ^[128]. Die Metallionen des Elektrolyten werden an der Kathode reduziert und das Metall wird somit abgeschieden. Der Prozess aus Gleichung 2.4 findet an der Phasengrenze zwischen Metallelektrode und der Lösung statt. Dabei sind externe Ladungsträger involviert. Sowohl die Metallionen aus der Lösung als auch die Elektronen der Elektrode können die Phasengrenze passieren. Durch Anlegen eines geeigneten Überpotentials beginnt eine gezielte und kontrollierbare Metallabscheidung an der Kathode. Der dabei umgesetzte elektrische Strom kann aufgezeichnet werden und gibt Aufschluss über den Fortschritt und die Geschwindigkeit der Reaktion.

Der genaue Zusammenhang wird durch das Faradaysche Gesetz gegeben. Demnach ist die Stoffmenge (n), die während der Elektrolyse an einer Elektrode abgeschieden wird, proportional zur Ladung (Q) (siehe Gleichung 2.5). F ist dabei die Faraday-Konstante von $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ und z die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen.

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (2.5)$$

Für die galvanische Abscheidung metallischer Nanostrukturen im Templat dient das Templat als Träger der Kathode. Deshalb wird das Templat mit einer leitfähigen Goldschicht besputtert (Abbildung 2.4) und darüber kontaktiert. Das nichtleitende Templatmaterial schirmt hierbei einen Großteil der Goldschicht ab. Nur die Bereiche innerhalb der Poren liegen frei und stehen mit dem Elektrolyten in direktem Kontakt. Die Summe dieser Bereiche bildet die Arbeitselektrode. Als Anode wird eine in dem Reaktionssystem möglichst inerte Gegenelektrode (zum Beispiel ein Pt-Draht) verwendet, damit es in der späteren Struktur zu keinen Verunreinigungen kommt. An der Anode werden die im Elektrolyt befindlichen Anionen oxidiert. Das zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode anliegende Potential ist ausschlaggebend für den Ablauf und die Geschwindigkeit der Reaktion, dementsprechend ist es sehr wichtig dieses mit Hilfe einer Referenzelektrode zu kontrollieren.

Die Herstellung von 1D Nanostrukturen auf diese Art ist ein Extremfall der Elektrodeposition. Die hohe Porenlänge und die im Vergleich sehr kleine Elektrodenfläche verursachen einen sehr charakteristischen Stromverlauf während der Abscheidung ^[129]. Dieser ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Der Abscheidungsprozess kann in vier Bereiche unterteilt werden: 1) Ausbildung der Helmholtz Doppelschicht (HDL), 2) Nanodrahtwachstum, 3) Kappenwachstum und 4) flächiges Wachstum.

Zu Beginn der Abscheidungsreaktion kommt es zur Ausbildung der Helmholtz Doppelschicht und der Strom steigt schnell an (Abbildung 2.5, 1)). Hierbei ordnen sich die Ionen in der direkten Umgebung der Kathode und der Anode in einer Zweischichtstruktur mit der Elektrodenoberfläche an. Die erste Schicht besteht aus Ionen mit der entgegengesetzten Ladung zur Elektrodenladung. Diese Schicht wird als kompakte Schicht bezeichnet. Die zweite Schicht beinhaltet die Ionen entgegengesetzter Ladung im Vergleich zur ersten Schicht. Aufgrund der geringen definierten räumlichen Verteilung der Ionen wird nach dem Gouy-Chapman-Doppelschichtmodell diese auch diffuse Schicht genannt. Zusätzlich dazu ordnen sich die Dipole der H_2O Moleküle wegen des elektrischen Feldes in der Umgebung der Elektroden so an,

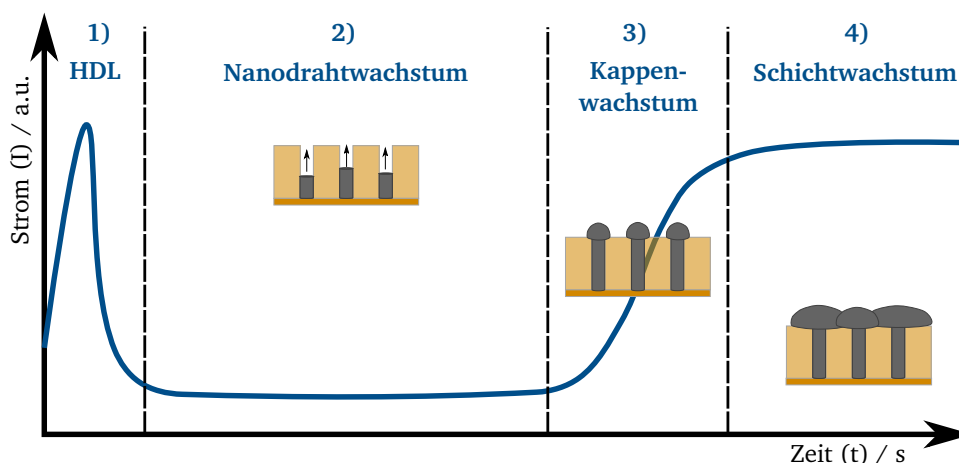


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Strom-Zeit-Kurve während der Elektrodeposition von Nanodrähten in ionenspurgeätzten Templaten. Die Kurve kann in vier Bereiche unterteilt werden: 1) Bildung der Helmholtz Doppelschicht (HDL); 2) Nanodrahtwachstum, lineare Diffusion führt zu einem konstanten Strom; 3) Kappenbildung, Vergrößerung der Elektrodenoberfläche und damit Anstieg des Stroms; 4) Schichtwachstum, konstanter Strom, da die Elektrodenoberfläche nun wieder konstant ist.

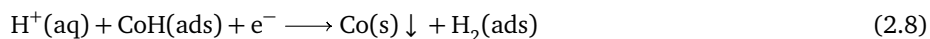
dass eine „Wolke“ aus ausgerichteten Molekülen entsteht. Diese beeinträchtigt den Diffusionsprozess^[130]. Zu diesem Zeitpunkt kann die Diffusion der Ionen aufgrund der langen, zylindrischen Porenform (die Länge übersteigt die Dicke der Verarmungszone in der Helmholtz Doppelschicht) als linear angenommen werden^[129]. Nach dem Aufbau der Helmholtz Doppelschicht beginnt das Nanodrahtwachstum. Der Abscheidungsprozess ist limitiert durch die lineare Diffusion der Metallionen im Elektrolyten in die Poren^[131]. Dies resultiert in einen geringen aber konstanten Stromfluss (Abbildung 2.5, 2)). Sobald die dicke Verarmungszone die verbleibende Länge der Pore übersteigt, tritt sphärische Diffusion auf. Es bildet sich ein radiales Diffusionsfeld um jede Porenöffnung herum. Erreichen die wachsenden Nanodrähte die Templatoberfläche, so werden Kappen gebildet^[117,131]. Aufgrund der dann vergrößerten Elektrodenoberfläche steigt der Strom erneut stark an (Abbildung 2.5, 3)). Durch weiteres Wachstum der Kappen bildet sich eine nahezu gleichmäßige Schicht auf der Templatoberfläche. Die damit verbundene lineare Diffusion führt erneut zu einem konstanten Strom (Abbildung 2.5, 4))^[129].

Elektrochemische Abscheidung von Cobalt, Nickel und Eisen

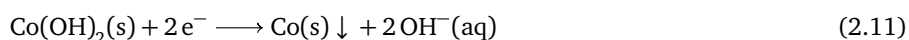
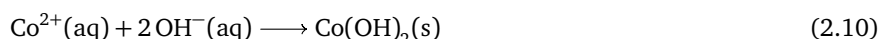
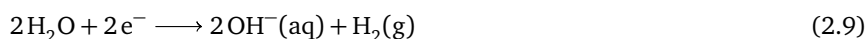
Die elektrochemische Abscheidung von metallischen Nanostrukturen kann unter Verwendung verschiedener Elektrolyte stattfinden. Die einfachste Variante ist die Abscheidung des gewünschten Metalls aus einer wässrigen Metallsalzlösung. Hierfür können beispielsweise die Metallchloride oder die Metallsulfate verwendet werden. Zusätzlich zu dem Metallsalzen beinhaltet die Reaktionslösung Additive, pH-Puffer, Stabilisatoren und eventuell benötigte Reduktionsmittel.

Die Vorgänge während des Abscheidungsprozesses werden im Folgenden am Beispiel der Cobalt-Abscheidung erklärt. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit (260 g l^{-1} ^[132]) wird bevorzugt das Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) für Cobalt-Abscheidungen verwendet^[130,133,134]. Da aufgrund des zugehörigen Pourbaix-Diagramms von Cobalt in wässrigen Lösungen (Anhang Abbildung B.1) eine Ausfällung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ bei einem pH-Wert $> 6,5$ zu erwarten ist, werden die elektrochemischen Abscheidungen von Cobalt meist bei pH-Werten unterhalb von 6,5 durchgeführt. Allerdings hat selbst in diesem Bereich (pH-Wert $\leq 6,5$) der pH-Wert einen großen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus. So wird bei kleinen pH-Werten (pH < 4), vermutet, dass eine direkte Reduktion von Cobalt (Reaktionsgleichung 2.6) unter gleichzeitiger Bildung von adsorbierten CoH und gasförmigen Wasserstoff stattfindet (Reaktionsgleichung 2.7 und 2.8)^[135,136].





Bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 4$) beinhaltet der Reaktionsmechanismus die Bildung von Cobalt-Hydroxid-Spezies auf der Elektrodenoberfläche sowie dem bereits abgeschiedenen Cobalt (Reaktionsgleichung 2.9 und 2.10). Das metallische Cobalt wird dann in einem weiteren Schritt durch die Reduktion von $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ gebildet (Reaktionsgleichung 2.11) ^[135, 137].



Ähnliche Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit des pH-Wertes sind auch für Ni und Fe in der Literatur zu finden ^[138–141]. Wegen diesen Unterschieden in Abhängigkeit des pH-Werts, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch einen Einfluss auf die Eigenschaften sowie die Kristallstruktur der synthetisierten Nanostrukturen hat.

Effekte bei der elektrochemische Abscheidung von Legierungen aus einem Elektrolyten

Mit der Elektrodeposition können neben den reinen Metallen auch Metalllegierungen abgeschieden werden. Hierfür werden die Metallsalze der Legierungselemente im Lösungsmittel gemischt. Die Metalle sollten ein ähnliches elektrochemisches Verhalten aufweisen, damit bei einer potentiostatischen Abscheidung mit konstantem Potential alle Metalle gleichzeitig abgeschieden werden können. Dies ist beispielsweise bei den ferromagnetischen 3d-Übergangsmetallen Ni, Co und Fe der Fall (Standardpotentiale Ni: -0,250 V vs. SHE ^[142]; Co: -0,277 V vs. SHE ^[142]; Fe: -0,447 V vs. SHE ^[143]). Trotzdem kommt es bei der elektrochemischen Abscheidung von Legierungen dieser Metalle zu einem anomalen Verhalten. So korrelieren die im Elektrolyt eingestellten Metallkonzentrationen nicht direkt mit der Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials. Vielmehr lässt sich beobachten, dass das unedlere Metall bevorzugt abgeschieden wird ^[142, 144, 145] und es daher zu einer höheren Konzentration des unedleren Metalls in der Struktur kommt. Dies wird als anomale Codeposition der Eisengruppenmetalle bezeichnet, die sich auf leichte lokale Veränderungen des pH-Werts aufgrund von Wasserstoffbildung nahe der Elektrode zurückführen lässt ^[146]. Dadurch kommt es zu einer Konkurrenz von Metallhydroxiden, Metallmonohydroxiden und Metallionen um die Anlagerung an der Elektrode ^[145, 146]. Da das Adsorptionsvermögen des unedleren Metallhydroxids höher ist als das des edleren Metallhydroxids, wird die Konzentration des unedleren Metalls in der Struktur erhöht ^[146].

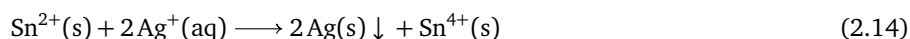
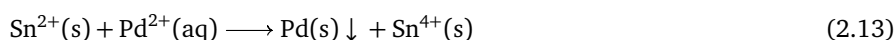
2.2.3.2 Stromlose Abscheidung von Metallen

Die stromlose Abscheidung (auch redoxchemische Abscheidung genannt) von Metallen basiert auf einer autokatalytischen, chemischen Redoxreaktion von Metallkomplexen auf einem geeigneten Templat ^[147]. Diese Reaktion führt zu einem stetigen Wachstum eines dünnen Metallfilms ^[148]. Im Vergleich zur Elektrodeposition wird für diese Abscheidungsmethode keine externe Stromquelle benötigt ^[147, 148] und das Templat, in dem abgeschieden wird, muss nicht elektrisch leitfähig sein. Die Abscheidungslösung setzt sich aus Metallkomplexen, gegebenenfalls Additiven, Stabilisatoren oder Komplexbildnern sowie einem Reduktionsmittel zusammen. Die Metallkomplexe bilden mit dem Reduktionsmittel metastabile Redoxpaare ^[149]. Diese sind im Grunde thermodynamisch instabil und zerfallen in das elementare Metall und das korrespondierende Oxidationsprodukt des Reduktionsmittels (Reaktionsgleichung 2.12).



Jedoch kann durch die Wahl geeigneter Abscheidungsbedingungen die Reaktion so gesteuert werden, dass sie nur an katalytisch aktiven Oberflächen stattfindet. Dies führt zu einer selektiven Metallisierung des aktivierten Templates. Sobald ein Metallfilm abgeschieden ist, wird die Reaktion durch heterogene Autokatalyse aufrecht erhalten. Im Idealfall findet während der Abscheidung keine homogene Nukleation in der Abscheidungslösung statt, was die stromlose Abscheidung von verwandten Synthesen, wie der kolloidalen Herstellung metallischer Nanopartikel durch Reduktion von Salzlösungen, unterscheidet. Da dieser Idealfall allerdings nicht zu 100% erreichbar ist, beschränkt dies die Lebensdauer der Abscheidungslösungen ^[147,148]. Jedoch ist durch diese Abscheidemethode eine große Flexibilität in Bezug auf das Templatmaterial gegeben. Fast jede komplexe Geometrie sowie nicht leitfähige Template, können mit dieser Methode beschichtet werden. Zur Abscheidung der Materialien an den Templatoberflächen sind, mit Ausnahme der metallischen Template, Oberflächenaktivierungen notwendig.

Als Aktivierung wird die Modifizierung der Oberfläche mit metallischen Keimen, wie z.B. Ag- oder Pd-Keimen, bezeichnet. Diese Keime werden mit Hilfe von oberflächlich gebundenen Sn^{2+} -Salzen durch Reduktion erzeugt (Reaktionsgleichungen 2.13 und 2.14) ^[127,150–152].



Die Sn^{2+} -Ionen werden im Zuge der Templatesensibilisierung an die Oberfläche gebunden, da diese eine hohe Affinität gegenüber polaren, funktionellen Gruppen haben, die beispielsweise bei der Ionenspurätzung erzeugt werden ^[152,153]. Diese Sensibilisierung und Aktivierung kann neben der Vorbereitung des Templates für die Metallabscheidung auch zur Herstellung gleichmäßig verteilter Edelmetallnanopartikeln auf der späteren Oberfläche der abgeschiedenen Nanostruktur genutzt werden, um so effiziente Katalysatorstrukturen zu entwickeln ^[9,153].

Die Wahl des Keimmaterials für die gewünschte Metallabscheidung ist besonders wichtig für die homogene Bedeckung des Templates mit einem Metallfilm. Je nach Reduktionsmittel sind andere Metallkeime geeignet, da diese katalytisch aktiv in der Oxidation des verwendeten Reduktionsmittels sein müssen ^[9]. Wird beispielsweise Dimethylaminoboran (DMAB) als Reduktionsmittel verwendet, so haben Ni, Co und Pd eine gute Aktivität in der Oxidation, während Pt und Ag eher schwächer sind ^[154]. Welche Keimmetalle gut für die jeweiligen Reduktionsmittel in den Abscheidungen verwendet werden können, wurde in einer Studie von Ohno et al. ^[154] untersucht.

Aufgrund der Vielzahl von Keimen und der während der Abscheidung stattfindenden Renukulation, sind die meisten stromlos hergestellten Schichten oder Strukturen von polykristallinem Charakter. Teilweise sind die Kristallite so klein, dass eine Unterscheidung zwischen nanokristallinem und amorphem Material schwer fällt ^[9,60,61,124,155]. Um die Kristallinität in solchen Schichten oder Strukturen zu erhöhen, können an die Synthese Wärmebehandlungen angeschlossen werden.

Trotz der zunächst einfach und intuitiv anmutenden Methodik der stromlosen Metallabscheidung ist die stromlose Synthese von Nanoröhren erstaunlich komplex. Viele Parameter müssen für die Herstellung einer homogenen und stabilen Nanoröhre berücksichtigt und kontrolliert werden. Dies beginnt bereits bei dem Aktivierungsschritt. Dabei muss das Templat gleichmäßig und dicht mit kleinen Metallkeimen bedeckt werden ^[50,127,156]. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Homogenität ist die Größe und Größenverteilung der abgeschiedenen Metallpartikel, die auf den Keimen aufwachsen und durch das Zusammenwachsen die Röhrenwände bilden. Je kleiner die Partikel sind, desto dünnwandiger können die gebildeten Röhren werden. Bei großen Partikeln führt die Verwendung von geringen Porendurchmessern in der Regel zu drahtförmigen Strukturen ^[53,127]. Um vollständige Röhren herzustellen, ist auch die Reaktionsrate der stromlosen Metallabscheidung von besonderer Bedeutung. Durch die große Oberfläche innerhalb des Templates und die Enge der schmalen langen Poren, welche die Nachdiffusion erschwert, verarmt die Reaktionslösung in den Poren schnell an Reaktanden. Dieses Konzentrationsgefälle führt zu einer geringeren Abscheidungsgeschwindigkeit in den Poren im Vergleich zu der äußeren Templatoberfläche ^[53,157,158]. In extremen Fällen können nur Röhrenstümpfe und dicke Oberflächenfilme synthetisiert werden oder es bilden sich Wandstärkenunterschiede aufgrund schneller Wachstumsraten an exponierten Templatregionen ^[50,158]. Weitere wichtige Einflussfaktoren auf die stromlose Metallabscheidung sind in

Tabelle 2.2 zusammengefasst und ihre Wirkungsweisen werden kurz erklärt. Eine wichtige Einflussgröße auf die spätere Nanostruktur sei aber an dieser Stelle noch erwähnt: Die Abscheidungsdauer. Über die Verweilzeit des Templates in der Abscheidelösung lässt sich die Wandstärke der entstehenden Nanoröhren einstellen. Solange die Reaktanden im Überschuss vorliegen, nimmt die Wandstärke mit der Zeit linear zu. Erst durch Verarmungseffekte in der Abscheidungs-lösung erreicht die Wandstärke einen Sättigungswert.

Trotz der vielen Möglichkeiten, die Reaktivität der Abscheidung zu beeinflussen, ist die Anzahl an stromlos abscheidbaren Metallen durch die nutzbaren chemischen Reduktionsmittel beschränkt. Aufgrund ihres hohen Reduktionsvermögens und der damit verbunden Tendenz zur Ausbildung des elementaren Zustandes können Edelmetalle gut mit Hilfe der stromlosen Abscheidung abgeschieden werden^[147, 148]. Hierfür können sogar relativ schwache Reduktionsmittel wie beispielsweise Vitamin C verwendet werden^[76, 159]. Mäßig edle beziehungsweise unedle Metalle wie Cu^[156, 160, 161], Ni^[61, 160, 162–165], Fe^[166] oder Co^[160, 167–169] lassen sich deutlich schlechter reduzieren. Hierfür müssen stärkere Reduktionsmittel eingesetzt werden. Hierbei kommen Hydrazin, Aminoborane, Borhydride oder Hypophosphit als Reduktionsmittel zum Einsatz^[59–61, 148, 154, 166]. Abhängig vom Reduktionsmittel können Heteroatome (Bor oder Phosphor) aus diesem in die abgeschiedene Metallschicht inkorporiert werden.

Neben der Abscheidung einzelner Metalle ist es mit der stromlosen Abscheidung auch möglich, Metallegierungen zu erzeugen. Hierfür müssen aber die beiden Legierungsmetalle aus einer Lösung homogen abscheidbar sein^[9, 58, 170, 171]. Ist dies nicht möglich, können einerseits geschichtete Strukturen aus den jeweiligen Metallen hergestellt werden und durch anschließende Wärmebehandlung homogenisiert werden. Andererseits ist das Legieren durch Austauschreaktionen möglich, bei der das unedlere Metall teilweise zugunsten des edleren aufgelöst wird. Dieses Verhalten basiert auf dem Prinzip der Opferanode^[62, 172, 173]. Obwohl eine solche Austauschreaktion eigentlich nicht die Definition einer stromlosen Metallabscheidung erfüllt, da keine autokatalytische Reaktion aufgrund der Anwesenheit eines Reduktionsmittels stattfindet, wird diese unglücklicherweise manchmal als solche bezeichnet.

Tabelle 2.2.: Einflussfaktoren bei der stromlosen Abscheidung auf die Form der entstehenden Nanostrukturen.

Einflussfaktoren	Auswirkung auf die Nanostrukturen
Wahl des Metallsalzes	gibt die Zusammensetzung der Nanoröhren vor.
Wahl des Reduktionsmittels	gibt das Reduktionsvermögen vor, bestimmt die notwendigen aktiven Keime auf der Templatoberfläche und kann zum Einbau von Heteroatomen in den Metallfilm führen.
Einstellung des pH-Werts	beeinflusst die Reduktionskraft des Reduktionsmittels (steigender pH-Wert bedeutet bei den meisten Reduktionsmitteln steigende Reduktionskraft). So lassen sich die Triebkraft und die Abscheidungs geschwindigkeit relativ genau einstellen.
Konzentration der beteiligten Stoffe	Die Zusammensetzung der Abscheidungslösung muss genau austariert werden, denn nur in einem sehr kleinen Bereich ist das Abscheidungsbad metastabil.
Abscheidungstemperatur	ermöglicht in geringem Maße die Hemmung bzw. Beschleunigung der Reaktion durch das Kühlen oder Erwärmen der Abscheidungslösung. Allerdings kann dies durch zu hohe Temperaturen auch zu homogener Nukleation führen.
Wahl der aktiven Keime	bestimmt, wie schnell und gut das Reduktionsmittel an ihnen oxidiert und somit das Metall reduziert werden kann. Zusätzlich dazu können sie später auf der Außenseite der Röhren als katalytisch aktive Zentren für Katalysatoranwendungen genutzt werden.
Menge der Keime / Keimdichte	Je mehr Keime auf der Templatoberfläche zu finden sind, desto unwahrscheinlicher werden poröse Strukturen, außerdem führt dies zu einer guten Abbildung der Templatstruktur.
Größe der Keime	Kleine Keimpartikel ermöglichen dünne Röhrenwände.
Homogene Verteilung der Keime	Nur bei einer homogenen und gleichmäßigen Verteilung der Keime auf der Templatoberfläche kann es zur Ausbildung homogener Röhren kommen. Bei ungleichmäßiger Verteilung führt dies meist zu porösen Strukturen.
Partikelgröße der Abscheidung	Je größer die sich bildenden Metallpartikel werden, desto wahrscheinlicher wird Drahtwachstum. Dünne Röhrenstrukturen sind nur mit kleinen Metallpartikelgrößen möglich. Des Weiteren ist für eine homogene Röhrenstruktur eine möglichst geringe Größenvariation der Metallpartikel notwendig.
Abscheiderate / Reaktionsrate	bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, je höher die Reaktionsrate, desto schneller wächst die bereits abgeschiedene Schicht. Allerdings können bei ionenspurgeätzten Templaten Probleme bei zu hohen Reaktionsraten aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der Poren auftreten. So bedeckt zum Beispiel der Oberflächenfilm zu schnell die Porenöffnungen; es kommt lediglich zur Bildung von Röhrenstümpfen oder die Röhren haben an ihren Enden eine dickere Wandstärke als in ihrer Mitte.
Abscheidungsdauer	bestimmt die mittlere Wandstärke der entstehenden Nanoröhren.

2.3 Magnetismus von Festkörpern

Für magnetische Eigenschaften von Festkörpern sind die Spin- und Bahnmomente der Elektronen verantwortlich. So setzt sich das magnetische Dipolmoment eines Atoms aus den Beiträgen der Spins und der Bahndrehmomente der eigenen Elektronen zusammen. Diese magnetischen Dipolmomente im Material richten sich in einem externen, magnetischen Feld mit einer magnetischen Feldstärke H aus. Das Material erfährt eine Magnetisierung M . Die Magnetisierung ist definiert als das magnetische Moment m pro Volumeneinheit V (Gleichung 2.15). Die Magnetisierung ist eine Materialeigenschaft und hängt von den individuellen magnetischen Momenten der einzelnen Ionen, Atome oder Moleküle, aus denen das Material zusammengesetzt ist, sowie von der Wechselwirkung dieser Dipole untereinander ab.

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.15)$$

Gleichzeitig zur Magnetisierung wird im Material ein magnetischer Fluss Φ_{mag} erzeugt. Die Flächendichte des magnetischen Flusses wird auch magnetische Induktion oder magnetische Flussdichte B genannt. Diese kann durch das Verhältnis des magnetischen Flusses im Material zur Querschnittsfläche A bestimmt werden (Gleichung 2.16). Es ist allerdings auch möglich, die magnetische Induktion in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H und der Magnetisierung M anzugeben. Hierbei wird die magnetische Permeabilität μ_0 als Proportionalitätsfaktor verwendet (Gleichung 2.17).

$$B = \frac{\Phi_{\text{mag}}}{A} \quad (2.16)$$

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.17)$$

Analog zur magnetischen Induktion, welche die magnetische Flussdichte im Material widerspiegelt, kann das Magnetfeld H als magnetische Flussdichte im freien Raum verstanden werden. Generell ist die Flussdichte innerhalb und außerhalb des Materials unterschiedlich. Je nachdem wie ein Material auf ein äußeres Magnetfeld reagiert, lässt sich dies anhand der Verhältnisse zwischen den magnetischen Flüssen innerhalb und außerhalb des Materials klassifizieren. Ist $\Phi_{\text{mag in}} < \Phi_{\text{mag out}}$, dann wird das Material als diamagnetisch bezeichnet. Diese Materialien versuchen das externe Magnetfeld aus dem Inneren auszuschließen. Hierfür ordnen sich die induzierten magnetischen Momente (die Materialien besitzen keine eigenes magnetisches Dipolmoment) so an, dass das innere Magnetfeld dem äußeren Feld entgegenwirkt und sich somit das Magnetfeld im Inneren des Materials abschwächt.

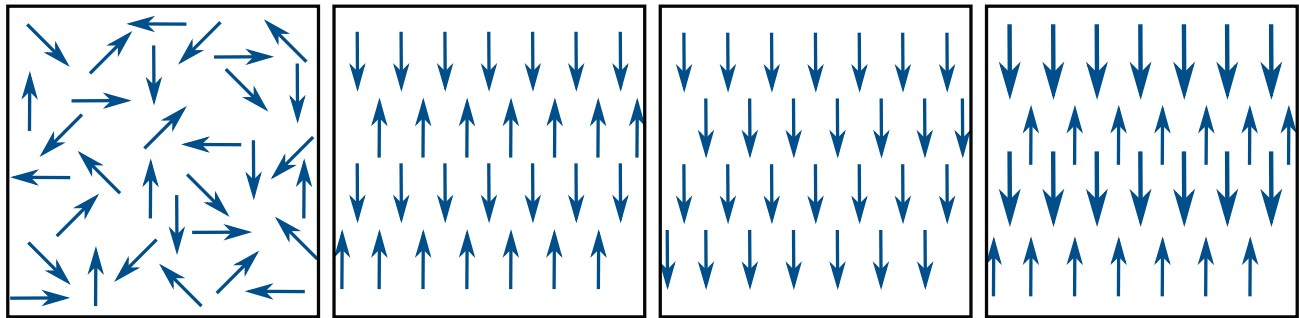
Weist ein Material ein Verhalten von $\Phi_{\text{mag in}} > \Phi_{\text{mag out}}$ auf, kann es entweder als paramagnetisch oder als antiferromagnetisch bezeichnet werden. In Paramagneten sind die Dipolmomente zufällig, während sie in Antiferromagneten antiparallel angeordnet sind. Da sich die magnetischen Momente in Summe ausgleichen, haben diese Materialien keine Nettomagnetisierung.

Bei $\Phi_{\text{mag in}} \gg \Phi_{\text{mag out}}$ werden die Materialien entweder als Ferromagneten oder Ferrimagneten bezeichnet. Bei ferromagnetischen Materialien tendieren die magnetischen Dipolmomente der Atome dazu, sich einheitlich in eine Richtung auszurichten. Bei ferrimagnetischen Materialien richten sich die Dipolmomente antiparallel aus. Allerdings sind manche Momente größer als andere. So kommt es bei beiden Magnettypen zu einem intrinsischen magnetischen Moment des Materials. Diese Eigenschaft erhalten sie jedoch nur bis zu Curie-Temperatur (T_C). Darüber gehen sie in einen paramagnetischen Zustand über. Bei diesem Phänomen handelt es sich um einen reversiblen Phasenübergang. Typische Werte für die Curie-Temperatur einiger relevanter Materialien sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

In Abbildung 2.6 sind die unterschiedlichen Anordnungen der magnetischen Momente in den einzelnen Magnetklassen schematisch dargestellt.

Tabelle 2.3.: Magnetische Kennwerte von Ni, Co und Fe: Sättigungsmagnetisierung M_s , Curie-Temperatur T_C , Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 und kritische Eindomänengröße d_{krit} .

Material	$\mu_0 M_s / T$ ^[174]	T_C / K ^[174]	$K_1 / J \cdot m^{-3}$ ^[174]	$K_2 / J \cdot m^{-3}$ ^[174]	d_{krit} / nm ^[36]
Ni	0,62	627	$-4,5 \cdot 10^3$	$-2,5 \cdot 10^3$	55
Co	1,79	1403	$45,3 \cdot 10^4$	$14,5 \cdot 10^4$	70
Fe	2,185	1043	$4,8 \cdot 10^4$	$-1,0 \cdot 10^4$	14



Paramagnetismus

Antiferromagnetismus

Ferromagnetismus

Ferrimagnetismus

Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Anordnung der magnetischen Dipole in magnetischen Materialien.

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Magnetklassen unterscheiden sich nicht nur die Magnetisierung oder die magnetische Induktion, sondern auch die Veränderung dieser Größen bei Variation des äußeren Magnetfelds. Das Verhältnis der Magnetisierung M zum angelegten Magnetfeld H wird Suszeptibilität χ genannt (Gleichung 2.18). Die Suszeptibilität gibt an, wie ein Material auf die Änderung des äußeren Magnetfeldes reagiert. Somit ist die Suszeptibilität ein Indikator für die Magnetisierungsart eines Materials.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.18)$$

Folglich kann aus der Auftragung der Magnetisierung M über das Magnetfeld H (Magnetisierungskurve oder M - H -Kurve) abgelesen werden, um was für ein Material es sich handelt. In Abbildung 2.7 ist das unterschiedliche, feldabhängige Magnetisierungsverhalten schematisch dargestellt. Für Diamagneten, Paramagneten sowie Antiferromagneten ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und dem angelegten Magnetfeld. Dabei werden relativ hohe magnetische Felder benötigt, um vergleichsweise kleine Änderungen in der Magnetisierung hervorzurufen. Im Fall von Ferro- und Ferrimagneten ist der Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und dem externen Magnetfeld deutlich komplizierter. Bereits bei kleinen Veränderungen des Magnetfelds kommt es zu einer großen Veränderung in der Magnetisierung, bis diese oberhalb eines bestimmten angelegten Feldes in die Sättigung (Sättigungsmagnetisierung M_s) übergeht. In diesem Fall ist die magnetische Suszeptibilität eine Funktion des angelegten Feldes. Wird das Magnetfeld nach der Sättigung wieder zurückgeregelt, so bleibt eine materialgebundene Magnetisierung ohne externes Feld zurück, welche als die remanente Magnetisierung oder auch Remanenz M_R bezeichnet wird. Ein solches Phänomen wird Hystereseverhalten genannt. Auf diesem Verhalten bauen die technologischen Anwendungen auf. Da sich diese Arbeit mit ferromagnetischen Nanomaterialien beschäftigt, wird in den folgenden Abschnitten auf die wichtigsten Prinzipien eingegangen.

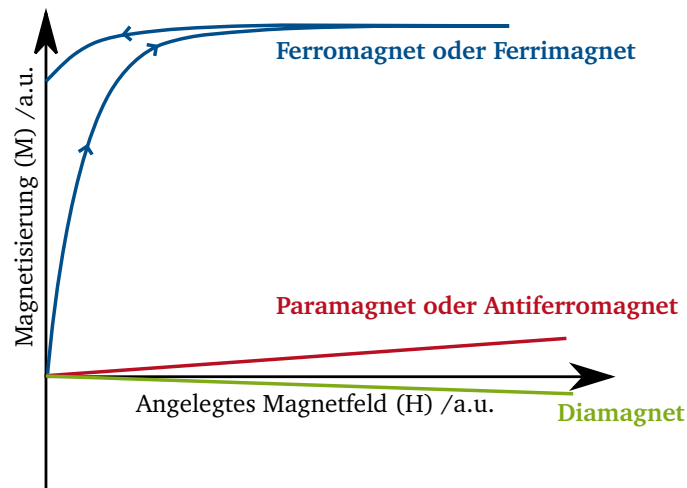


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Magnetisierungskurven von Dia-, Para-, Antiferro-, Ferro- und Ferrimagneten startend vom unmagnetisierten Zustand ^[175].

2.3.1 Ferromagnetismus

Es gibt eine Vielzahl von Modellen, die das Verhalten von Ferromagneten beschreiben. Die Ursache für ferromagnetisches Verhalten stellt die Austauschwechselwirkung dar. Diese hat ihren Ursprung in der Überlappung der Elektronen-Wellenfunktionen benachbarter Atome. Diese Austauschwechselwirkung führt zu einer spontanen Anordnung von benachbarten, lokalisierten Elektronenspins aufgrund der elektrostatischen Interaktion (Coulomb-Interaktion). Bei Ferromagneten werden die benachbarten Spins ($\vec{S}_{i,j}$) parallel angeordnet. Es ergibt sich die Austauschenergie (E_{ex}) durch das Austauschintegral (J_{ex}) nach Gleichung 2.19.

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (2.19)$$

Eine parallele Anordnung der Spins führt im Fall eines positiven Austauschintegrals zu einer Energieabnahme und somit ist dieser Zustand thermodynamisch bevorzugt. In den Übergangsmetallen, bei denen keine lokalisierten Elektronen existieren, tritt Ferromagnetismus aufgrund der Austauschwechselwirkung der ungepaarten Elektronen auf. Dies ist der Fall für die 3d-Elektronen in Eisen, Nickel und Cobalt. Da die Wechselwirkung benachbarter magnetischer Dipole sehr stark ist, richten sich die magnetischen Momente in mikroskopisch kleinen Raumbereichen auch ohne äußeres Feld aneinander aus. Diese Bereiche werden magnetische Domänen genannt. Alle magnetischen Momente in einer solchen Domäne sind ausgerichtet und es ergibt sich ein magnetisches Gesamtmoment der Domäne, welches zur Ausbildung magnetischer Pole führt, die durch Streu- und Demagnetisierungsfelder verbunden sind (Abbildung 2.8a)). Oberhalb einer bestimmten Domänengröße ist es aus energetischen Gründen sinnvoller, dass das System eine zweite Domäne mit entgegengesetztem magnetischen Moment bildet. Hierdurch kann die Streufeldenergie verringert werden (Abbildung 2.8b)). Bei zusätzlicher Bildung von Abschlussdomänen schließt sich der Kreis des magnetischen Flusses im Material und reduziert somit weiter die Streufeldenergie (Abbildung 2.8c)).

Der Reduktion der Streufeldenergie steht immer die Zunahme der Energie der Domänenwände gegenüber. Die Domänenwände sind die Bereiche zwischen den magnetischen Domänen und können sich über mehrere Gitterebenen erstrecken. Über diesen Bereich hinweg verändern die magnetischen Momente der Atome stetig ihre Richtung. Grundsätzlich werden zwei Arten von Domänenwänden unterschieden, abhängig von der Rotationsachse. In Bloch-Domänenwänden rotieren die magnetischen Momente parallel zu der Domänenwand, während für Néel-Domänenwände die Rotation senkrecht zur Domänenwandachse stattfindet. Die Dicke der Domänenwand ist abhängig von dem Zusammenspiel der Austauschenergie, welche breite Domänenwände bevorzugt, und der magnetokristallinen Energie, die schmale Domänenwände bevorzugt.

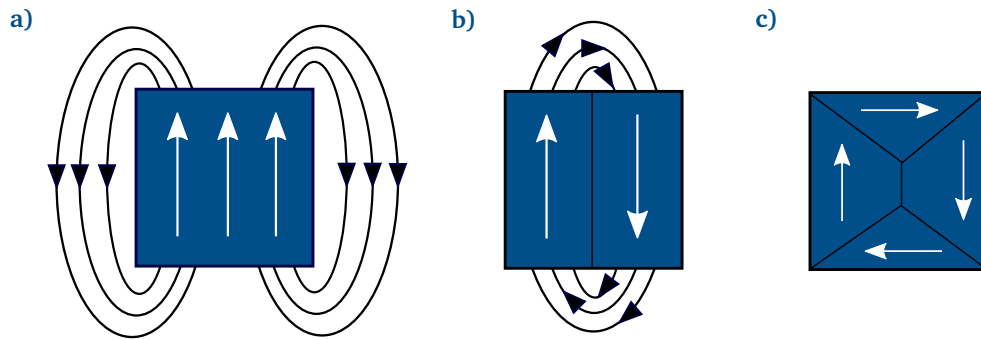


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Domänenkonfigurationen und des resultierenden Streufelds. a) Einzeldomänen Status, großes Streufeld; b) geringere Streufelder aufgrund der Separation der Domäne in zwei entgegengesetzte Domänen; c) Bildung von Abschlussdomänen und somit geschlossenem magnetischen Fluss, keine Streufelder ^[176].

Wie beschrieben, haben ferromagnetische Materialien keinen linearen Zusammenhang zwischen Magnetisierung und externem Magnetfeld, sondern bilden eine Hysterese aus (Abbildung 2.9).

Wird das Material zum ersten Mal magnetisiert, nimmt die Magnetisierung bis zur Sättigung (M_S) stark zu (gestrichelte Linie). An diesem Punkt zeigen alle magnetischen Momente in die Richtung des angelegten Feldes. Wird dieses wieder zurückgeregelt, rotieren die magnetischen Momente zurück, bis sie parallel zur leichten Achse orientiert sind. Die zurückbleibende Magnetisierung, obwohl kein externes Magnetfeld anliegt, wird als Remanenz bezeichnet (M_R). Für ein isotropes, nicht texturiertes, polykristallines Material gilt, dass M_R halb so groß wie die Sättigungsmagnetisierung ist ($M_R = M_S/2$). Wird ein entgegengesetztes Magnetfeld angelegt, so dreht sich die Magnetisierungsrichtung. Die Feldstärke, die zu einer vollständigen Entmagnetisierung des Materials führt, wird Koerzitivfeld (H_C) genannt. Dieser Wert beschreibt die Resistenz des Ferromagneten gegenüber dem Demagnetisierungsfeld. Abhängig von der Größe von H_C können die Materialien in Weich- (kleines H_C) oder Hartmagneten (hohes H_C) eingeteilt werden.

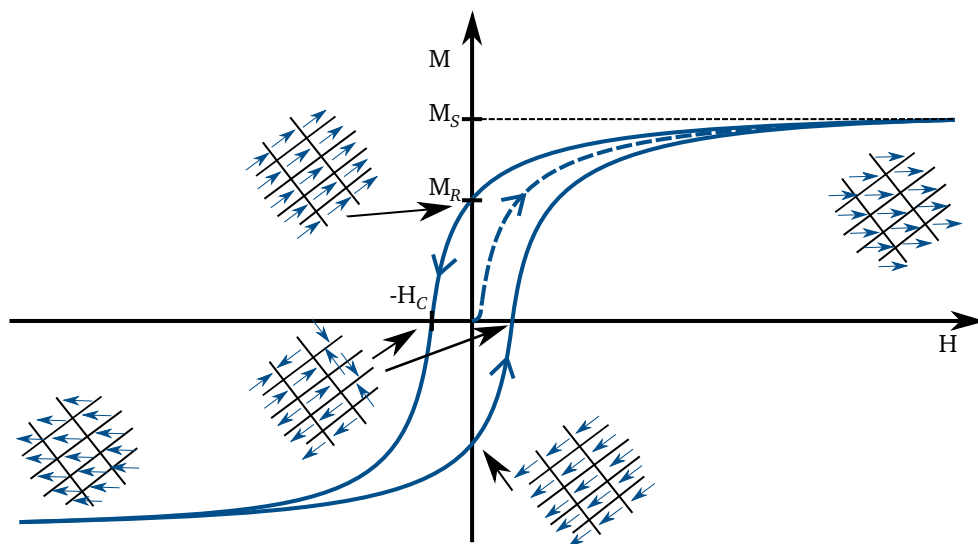


Abbildung 2.9.: Feldabhängigkeit der Magnetisierung eines ferromagnetischen Materials. Nach der ersten Magnetisierung (gestrichelte Linie) erreicht die Magnetisierung einen Sättigungswerte M_S . Im weiteren Verlauf beschreibt die Magnetisierung eine Hysteresekurve. Die remanente Magnetisierung ist durch M_R bei keinem angelegten Feld gegeben. Die Koerzitivfeldstärke H_C gibt die Feldstärke an, bei der die Hysterese die x-Achse schneidet.

2.3.2 Anisotropie im Magnetismus

Der Ausdruck „magnetische Anisotropie“ beschreibt die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften im Material. Die Stärke und die Art der Anisotropie beeinflusst die Magnetisierung sowie den Verlauf der Hysteresekurve magnetischer Materialien. Folglich ist die Art der magnetischen Anisotropie ein wichtiger Faktor, um die magnetischen Eigenschaften eines Materials abschätzen zu können. Die Anisotropie kann materialspezifisch sein, z.B. aufgrund der Kristallstruktur (intrinsisch) oder sie wird durch eine spezielle Form hervorgerufen (extrinsisch). Zusätzlich dazu kann die Anisotropie noch durch bestimmte Verarbeitungsmethoden beeinflusst werden.

Die intrinsische magnetische Anisotropie wird auch magnetokristalline Anisotropie genannt. Sie beschreibt die Ausrichtung der Magnetisierung entlang einer präferierten, kristallographischen Achse, der sogenannten leichten Achse („easy axis“). Jede Abweichung von dieser magnetisch leichten Achse resultiert in einer Erhöhung der magnetokristallinen Anisotropieenergie („anisotropy energy“) ^[174]. Die Anzahl an präferierten Richtungen der Magnetisierung und die Höhe der magnetokristallinen Anisotropieenergie ist hauptsächlich von der Symmetrie der Kristallstruktur abhängig. In kubischem α -Fe ist die einfache Achse beispielsweise entlang einer der drei [110]-Richtungen orientiert, was in Summe zu einer schwachen Anisotropie führt ^[174,177]. Höhere Anisotropien werden in hexagonalen oder tetragonalen Kristallstrukturen, mit normalerweise nur einer leichten Achse, erwartet ^[177,178]. In hexagonalem Cobalt liegt die leichte Achse zum Beispiel entlang der kristallographischen c-Achse ([001]-Richtung) ^[175]. Die Symmetrie des Systems führt zu einer uniaxialen Anisotropieenergie (E_{ma}), die vom Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der hexagonalen c-Achse (θ) abhängt (Gleichung 2.20).

$$E_{\text{ma}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.20)$$

Bei K_1 und K_2 handelt es sich hierbei um die temperaturabhängigen, materialspezifischen Anisotropiekonstanten. Typische Werte für die Anisotropiekonstanten für die 3d-Übergangsmetalle sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Grundsätzlich nimmt die Anisotropie mit steigender Temperatur ab und nahe bzw. oberhalb der Curie-Temperatur (T_C) verschwindet sie vollständig, da keine präferierten Magnetisierungsrichtungen im paramagnetischen Zustand existieren.

Obwohl die meisten Materialien eine wenn auch schwache magnetokristalline Anisotropie besitzen, ist die Summe der gesamten magnetokristallinen Anisotropien einer polykristallinen Probe mit keiner präferierten Kristallorientierung gleich Null. Lediglich im Fall einer perfekt runden Probe wird das Feld die Probe in alle Richtungen gleich magnetisieren. Bei nicht sphärischen Proben wird immer die lange Achse einfacher zu magnetisieren sein als die kurze Achse. Dieses Phänomen wird auch Formanisotropie genannt und wird durch das Demagnetisierungsfeld hervorgerufen.

Wird eine Probe magnetisiert, so bilden sich magnetische Pole an den Stellen aus, an denen der Magnetisierungsvektor die Probenoberfläche erreicht. Laut Definition verlaufen die magnetischen Feldlinien immer vom Nord- (N) zum Südpol (S), innerhalb und außerhalb des Materials. Die Feldlinien, die außerhalb des Materials verlaufen, werden auch als Streufeld bezeichnet, während die Feldlinien innerhalb des Materials das Demagnetisierungsfeld widerspiegeln. Die Flusslinien des Demagnetisierungsfeldes H_d sind zum angelegten Magnetfeld antiparallel orientiert, somit wirkt dieses dem äußeren Feld entgegen. Das effektive Feld H_{eff} , das innerhalb der Probe wirkt, ist dementsprechend kleiner als das angelegte äußere Magnetfeld H (Gleichung 2.21).

$$H_{\text{eff}} = H - H_d \quad (2.21)$$

Phänomenologisch ist damit gemeint, dass mit steigendem Demagnetisierungsfeld höhere externe Felder benötigt werden um die gleiche Magnetisierung M zu erzielen. Die Stärke des Entmagnetisierungsfeldes ist proportional zu der Magnetisierung, hängt aber zusätzlich von der Größe und dem Abstand der Polflächen ab. Diese Geometrieabhängigkeit wird durch den dimensionslosen Proportionalitätsfaktor N_d (Demagnetisierungsfaktor) ausgedrückt. Das Demagnetisierungsfeld kann somit mit Hilfe von Gleichung 2.22 beschrieben werden.

$$H_d = N_d M \quad (2.22)$$

Der Demagnetisierungsfaktor kann für verschiedene Formen und Geometrien berechnet werden. Für zylindrische Geometrien verschiedener Dimensionen wurden Berechnungen des Faktors von Chen et al. ^[179] durchgeführt. Diese sind für die Nanodrähte mit hohem Aspektverhältnis in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Grundsätzlich nimmt der Wert des Demagnetisierungsfaktors mit steigendem Abstand zwischen den Poloberflächen und kleiner werdender Größe der Polflächen ab. Als Konsequenz daraus wird die Formanisotropie ausgeprägter mit steigendem Aspektverhältnis der Struktur. Dies macht das Aspektverhältnis zu einem wichtigen Faktor für die magnetischen Eigenschaften von 1D Nanostrukturen ^[35,180].

Abschließend ist zu sagen, dass diese unterschiedlichen Beiträge zur magnetischen Anisotropie sich entweder gegenseitig verstärken können, wenn sie in die gleiche Richtung wirken oder sich gegenseitig aufheben können und folglich die jeweiligen starken Anisotropien in Summe zu einem isotropen Verhalten führen.

2.3.3 Besondere Eigenschaften eindimensionaler Nanostrukturen

Die besonderen magnetischen Eigenschaften von 1D Nanostrukturen und im Speziellen von Nanodrähten und Nanoröhren sind hauptsächlich in der kleinen Partikelgröße und dem hohen Aspektverhältnis begründet. Das Aspektverhältnis begünstigt eine starke Formanisotropie, die zu einer signifikanten Verbesserung der magnetischen Eigenschaften im Vergleich zum Vollmaterial führt ^[177]. Zusätzlich kommt es unterhalb einer kritischen Größe zur Entstehung reiner Eindomänenpartikel. Dieses Phänomen ist begründet in der Balance zwischen magnetostatischer Energie und der Domänenwandenergie. Ein Eindomänenpartikel hat eine hohe magnetostatische Energie, aber eine geringe Domänenwandenergie, während dies bei Partikeln mit mehreren Domänen genau umgekehrt ist. Da die magnetostatische Energie mit dem Volumen des Partikels (proportional zu r^3 , r = Radius des Partikels) skaliert und die Domänenwandenergie proportional zur Fläche der Domänenwand r^2 ist, ist die Ausbildung von Partikeln bestehend aus mehreren Domänen unterhalb eines kritischen Radius r_{krit} energetisch nicht erstrebenswert. Dementsprechend werden bei Partikeln mit einem Radius kleiner r_{krit} immer Eindomänenpartikel geformt. Als Konsequenz muss die Umkehrung der Magnetisierung im Eindomänenfall durch gleichmäßiges Rotieren der Spins stattfinden, welche dabei die schwer magnetisierbare Richtung durchlaufen müssen. Da die Anisotropiekraft, die die Magnetisierung entlang der leichten Achse hält, stark ist, steigt das Koerzitivfeld mit kleiner werdenden Partikeln deutlich an (Abbildung 2.10). Typische Werte für die kritische Domänengröße (Durchmesser d_{krit}) einiger Materialien im Fall runder Partikel ohne Formanisotropie sind in Tabelle 2.3 gezeigt. Weisen Partikel eine Formanisotropie auf, so besteht die Möglichkeit, dass der Eindomänenstatus bis hin zu weitaus größer Partikelgrößen bestehen bleibt ^[36].

Wird die Partikelgröße allerdings weiter verkleinert ($< d_{krit}$), so wird die Spinorientierung vermehrt durch thermische Fluktuationen beeinflusst. Dies führt zu einer Verringerung der Koerzitivfeldstärke bis diese ganz verschwindet und die Partikel ein paramagnetisches Verhalten annehmen. Dieses Phänomen wird als Superparamagnetismus bezeichnet.

Ein weiteres Merkmal kleiner Partikel ist demnach eine rechteckige Hysteresekurve. Diese tritt immer dann auf, wenn das Magnetfeld entlang der magnetisch leichten Achse der Partikel angelegt wird (Abbildung 2.11a)). So ergeben sich zwei stabile Stadien mit gegensätzlicher Magnetisierung $\pm M_s$. Das magnetische Feld, welches benötigt wird, das eine Stadium in das andere zu überführen, wird als Koerzitivfeld H_c definiert. Wird das Magnetfeld parallel zur schweren magnetischen Achse angelegt, befinden sich zu Beginn noch keine Magnetisierungskomponenten entlang dieser Richtung. Wird das externe Feld allerdings entfernt, rotieren die magnetischen Momente alle zurück in die Richtung der leichten Achse (Abbildung 2.11b)). Dementsprechend ist bei dieser Konstellation keine Hysteresis messbar.

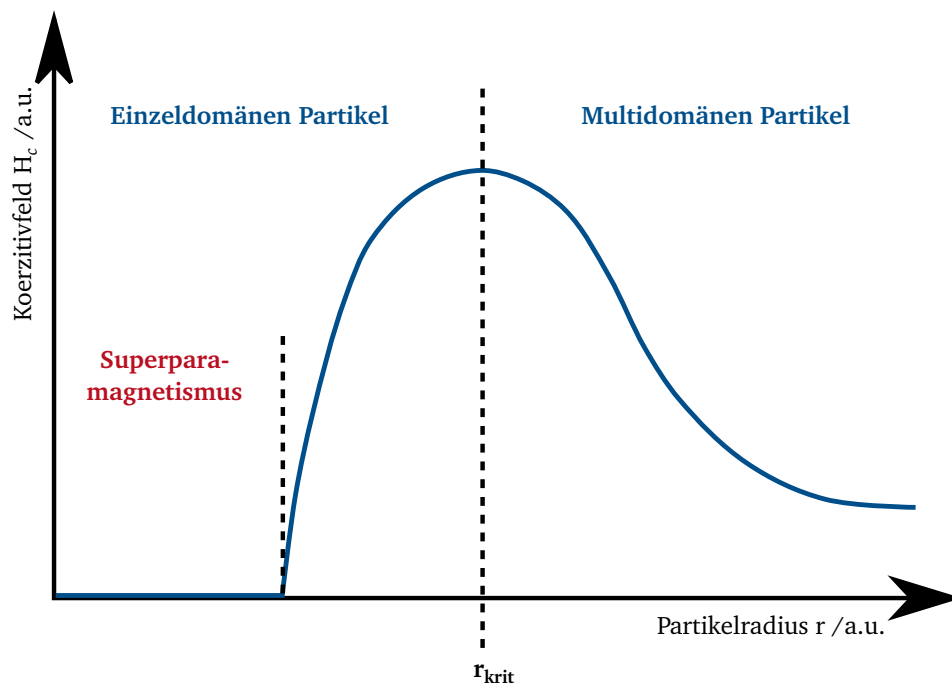


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Koerzitivfeldstärke H_c in Abhängigkeit des Radius der magnetischen Partikel ^[36].

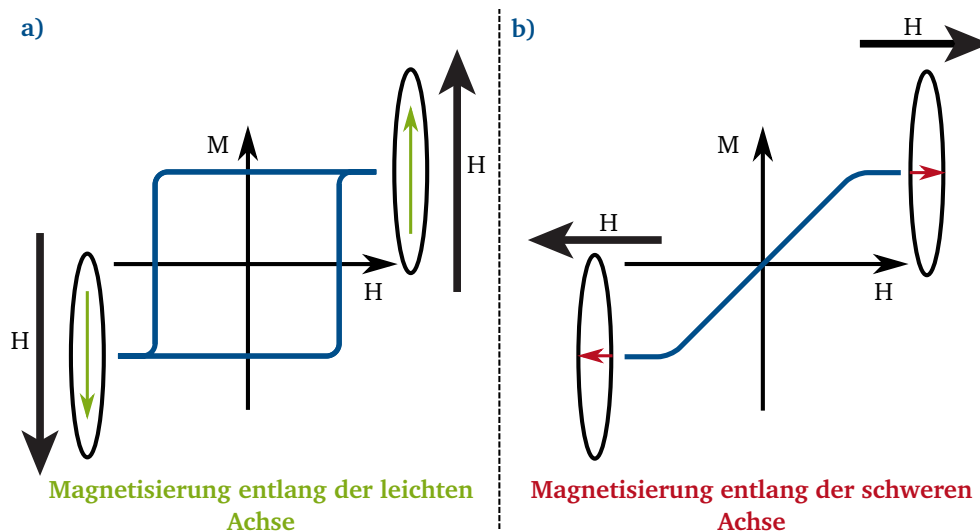


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der Hysteresekurve kleiner Partikel mit einem externen Magnetfeld einmal parallel zu der a) leichten Achse und b) schweren Achse ^[175].

3 Experimente und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Prozesse und Charakterisierungsmethoden beschrieben. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Herstellung der ionenspurgeätzten Polymertemplate, sowie die Prozesse der Metallabscheidung gelegt. Hierbei wird zwischen der elektrochemischen Abscheidung und der stromlosen Abscheidung unterschieden (siehe Abschnitt 2.2.3). Zusätzlich zu den chemischen Synthesen werden auch die Anwendungsexperimente erklärt. Einzelne abweichende Spezialsynthesen werden detailliert in Kapitel 4 beschrieben.

3.1 Verwendete Chemikalien und Reinigungsprozeduren

Die Synthese von Nanostrukturen ist eine sehr sensible Angelegenheit, daher ist für eine hohe Reinheit der verwendeten Arbeitsutensilien und Materialien zu sorgen. Alle Glasgeräte werden direkt nach dem Gebrauch mit Salpetersäure und Königswasser gereinigt, um alle Metallüberreste zu entfernen. Anschließend werden diese für mindestens 24 Stunden im Kalilaugenbad gereinigt und gründlich mit Milli-Q Wasser ($> 18 M\Omega cm$ bei Raumtemperatur) gespült. Die verwendeten Lösungen werden mit Milli-Q Wasser frisch zubereitet.

Die folgenden Chemikalien werden im Rahmen dieser Arbeit ohne weitere Aufreinigung verwendet:

4-Nitrophenol (Fluka, puriss., p.a.), Ameisensäure (Merck, 98-100%), Bismutnitrat Pentahydrat (Labosi, 99,99%), Borsäure (Sigma, $\geq 99,5\%$), Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat (Sigma, 99,0%), Dichlormethan (Promchem, 99,8%; Roth $\geq 99,8\%$ Rotisol), Dimethylaminoboran (Aldrich, pur 97%), Dimethylformamid (Grüssing, $\geq 99,5\%$ für analytische Zwecke), Eisen(II)-sulfat Heptahydrat (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), Ethanol (Labor Service GmbH, p.a.; Brenntag, 99,5), Graphitpulver (Aldrich, $< 20 \mu m$, synthetic), Hydrazin Monohydrat Lösung 80% in Wasser (Merck, für Synthese), Imidodiessigsäure (Fluka, 98%), Iod (Labor-Service-GmbH, reinst. h. Eur. USP), Kaliumchlorid (Merck, pur 99,5%), Kaliumiodid (Labor-Service-GmbH, reinst. Ph. Eur.), Methanol (AppliChem, pure Ph. Eur.), Mineralöl (Sigma, BioReagent for molecular biology), Natriumborhydrid (Merck, for synthesis), Natriumchlorid (Merck, suprapur), Natriumcitrat Dihydrat (Sigma, puriss.), Natriumdodecylbenzolsulfonat (Aldrich), Natriumhydroxid 32% in Wasser (Sigma Aldrich, purum), Natriumhydroxid-Plättchen (Grüssing, 99%), Nickel(II)-sulfat Heptahydrat (Sigma, 99,0%; Sigma-Aldrich, purum p.a.), Nitrilotriessigsäure (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.), Ortho Chlorphenol (Aldrich), Palladium(II)-chlorid (Sigma, 99,9%; Alfa Aesar, 99,9% Metallbasis), Salpetersäure (Carlo Erba Reagents, 65%), Schwefelsäure 0,5 M (Pancreac AppliChem), Tellurpulver (Across Organics, 99,99%), Trifluoressigsäure (Riedel-de Haën, $> 99\%$), Zinn(II)-chlorid (Merck, for synthesis), Zinn(II)-chlorid Dihydrat (Sigma-Aldrich, ACS Reagenz), Zinn(II)-sulfat (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$).

3.2 Templatherstellung

Zur Synthese der hochaspektischen Nanostrukturen werden formgebende Template benötigt. Ionenspurgeätzte Template, die grundlegend aus Folien verschiedener Polymere bestehen können, werden hierfür verwendet. Diese Materialien werden für die Templatherstellung mit schweren Ionen bestrahlt. Das genaue Vorgehen für diesen Prozess wird in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Im Anschluss an die Bestrahlung und dem Abklingen der Radioaktivität der Folien können die eingebrachten Schadenszonen durch chemische Ätzung zu Poren aufgeweitet werden. Abhängig von den Ätzparametern können dabei verschiedene Geometrien eingestellt werden. Das genaue Vorgehen wird in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

3.2.1 Schwerionenbestrahlung

Die Ionenbestrahlung der Polymerfolien (Polycarbonat und Polyethylenterephthalat) wird in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Materialforschung am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH in Darmstadt durchgeführt. Ionenstrahlen nahezu aller Elemente (von Wasserstoff bis Uran) können an dieser Beschleunigeranlage mit

variabel einstellbaren Ladungszuständen und relativistischen Geschwindigkeit erzeugt werden. Für die Bestrahlungsexperimente werden die Ionen von drei Ionenquellen erzeugt und in einem 120 m langen Linearbeschleuniger (UNILAC, Universal Linear Accelerator) auf bis zu 20% der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Die Ionenspurtemplate, die für diese Arbeit verwendet werden, sind mit Ionen schwerer Elemente wie Au, Bi oder U bestrahlt worden. Die kinetische Energie solcher Ionen beträgt im Normalfall $11,4 \text{ MeV} \cdot \text{u}^{-1}$. Die Beschleunigeranlage bietet auch die Möglichkeit die Fluenz (Ionenanzahl pro cm^2) zwischen typischerweise 10^4 bis $10^{15} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu variieren. Für diese Arbeit werden Fluenzen von $1 \cdot 10^6$ bis $1 \cdot 10^{10} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet.

Dazu werden hauptsächlich folgende Folien bestrahlt: 30 μm Polycarbonat Folie, Makrofol von Bayer Material Science AG oder Pokalon von LOFO High Tech Film GmbH. Vereinzelt kommt es auch zur Nutzung von 36 μm dicken Polyethylenterephthalat Folien, Hostaphan von Höchst.

Die genaue Einstellung des Bestrahlungswinkels ist sehr wichtig, um die Lagebeziehung der Strukturen im Templat festzulegen. Ein Winkel von 90° wird verwendet, um vereinzelte, parallele Nanostrukturen herzustellen. Durch die Bestrahlung mit kleineren Winkeln (beispielsweise 45°) und einer vierfachen Rotation von 90° in der Ebene können sich kreuzende Ionenspuren hergestellt werden. Durch ein solches Templat ist es möglich, freistehende ineinander verschränkte Netzwerkstrukturen zu erzeugen, die sich durch die Struktur selbst tragen und stützen.

3.2.2 Ionenspurätzung

Die Schadenszonen in den Polymerfolien können durch chemische Ätzverfahren selektiv zu Poren aufgeweitet werden. Abhängig von der gewünschten Porengeometrie und dem verwendeten Templat kommen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Sowohl der Ätzaufbau, die Zusammensetzung der Ätzlösung als auch die verwendete Prozesstemperatur sind der Porengeometrie entsprechend zu wählen. In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen Ätzverfahren näher beschrieben.

3.2.2.1 Zylindrische Poren

Um zylindrische Poren in ionenbestrahlten Polymerfolien zu erzielen, wird überwiegend ein beidseitiger Ätzaufbau genutzt. Das bedeutet, dass das Templat von beiden Seiten mit der Ätzlösung in Kontakt kommt. Ein solcher Aufbau besteht aus einem Thermobad, das mit der für das Polymer passenden Ätzlösung gefüllt wird. Für Polycarbonat Folien wird eine 6 M NaOH-Lösung bei 50°C verwendet. Diese wird während der gesamten Ätzzeit gerührt. Polyethylenterephthalat muss durch eine beidseitige UV-Bestrahlung für jeweils 90 min (Privileg UVA Lampe, 105 W) vorbehandelt werden. Anschließend werden die Folien für 10 min in Dimethylformamid gelagert und anschließend mit Wasser gereinigt. Als Ätzmedium wird eine gerührte 50°C warme 4,8 M NaOH-Lösung verwendet. Die Größe der entstandenen Poren ist abhängig von der Dauer der Ätzung. Grundsätzlich ist die Ätzgeschwindigkeit bei Polycarbonat und Polyethylenterephthalat identisch und folglich auch der Porendurchmesser nahezu gleich groß. Bei einer Ätzdauer von 20 min entstehen beispielsweise Porendurchmesser von ca. 650 nm. In dieser Arbeit werden Porendurchmesser von 50 nm bis 700 nm verwendet.

3.2.2.2 Spindelförmige Poren

Zur Einstellung der spindelförmigen Porenform wird der gleiche Aufbau wie für die zylindrischen Poren verwendet. Der hauptsächliche Unterschied in der Herstellung der spindelförmigen Poren ist die Beigabe von Natriumdodecylbenzolsulfonat (DBSNa) als oberflächenaktiver Stoff zur Ätzlösung. Diese Porenform wird in dieser Arbeit nur in Polycarbonat Folien hergestellt, folglich ist die Ätzlösung eine 6 M NaOH-Lösung. Die Konzentration, Ätztemperatur und Ätzdauer können zur Optimierung der Porengeometrie variiert werden. Genauere Angaben dazu sind in Kapitel 4.1.6 zu finden.

3.2.2.3 Konische und bikonische Poren

Im Gegensatz zur Ätzung der zylindrischen und spindelförmigen Poren wird für das Ätzen von konischen Poren eine Ätzzelle (Ätzaufbau, in den das Templat fest eingespannt wird und die Ätzung über eine Stromkurve überwacht wird) benötigt, siehe Abbildung 3.1. Das Templat wird in dieser Zelle zwischen zwei Kammern eingespannt. Für die Ätzung konischer Poren wird nur eine Kammer mit der Ätzlösung gefüllt und die zweite mit einer Stopplösung. Somit werden die Schadenszonen im Templat nur von einer Seite aufgeätzt. Die verwendete Stopplösung setzt sich aus 1 M Kaliumchloridlösung und 1 M Ameisensäure im Verhältnis 1:1 zusammen. Die Ätzlösung ist analog zu den anderen Fällen für Polycarbonat 6 M NaOH-Lösung. Um den Öffnungswinkel zu vergrößern, kann der Ätzlösung Methanol beigemischt werden. Zur Identifikation des genauen Zeitpunkts des Templatdurchbruches wird mit Hilfe zweier Goldelektroden und eines Picoamperemeters (Keithley 6487, Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA) eine Strom-Zeit-Kurve für jede Ätzung aufgenommen. Durchdringt die Ätzlösung das Templat, steigt der gemessene Strom deutlich erkennbar an und der Ätzprozess wird beendet. Für eine Temperaturvariation kann der Aufbau auf einer Heizplatte betrieben werden. Nach der Ätzung wird das Templat für einen Tag in destilliertem Wasser gelagert. Die Ätzbedingungen, die für die einzelnen Template verwendet werden, sind in Kapitel 4.1.6 genau beschrieben. Der Vorgang zur Herstellung von bikonischen Poren unterscheidet sich darin, dass beide Kammern der Ätzzelle mit Ätzlösung befüllt werden und so eine kontrollierte beidseitige Ätzung durchgeführt wird.

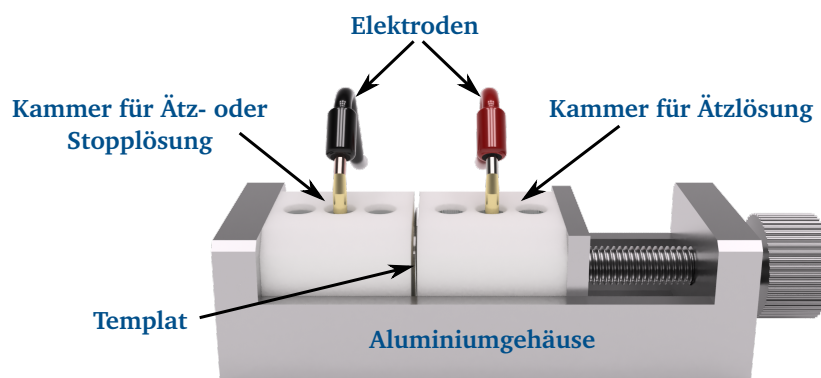


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau einer Ätzzelle für die Ätzung von konischen oder bikonischen Poren in Ionenspurmembranen.

3.3 Metallabscheidung

Nachdem die formgebenden Template hergestellt sind, können durch verschiedene Methoden Metalle in diese abgeschieden werden. Die bekannteste Methode ist die elektrochemische Abscheidung. Als weitere Möglichkeit wird in dieser Arbeit die stromlose Metallabscheidung verwendet. Wie schon in Kapitel 1 beschrieben, wird die elektrochemische Abscheidung bevorzugt für die Herstellung von Nanostäben bzw. Nanodrähten verwendet. Die stromlose Abscheidung hingegen ist für die Synthese von Nanoröhren gut geeignet. Das genaue Vorgehen bei der elektrochemischen Abscheidung ist in Abschnitt 3.3.1 erklärt. Die stromlose Metallabscheidung ist aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten sehr komplex und wird deshalb in Abschnitt 3.3.2 nochmals gesondert beschrieben. In Abschnitt 3.3.3 wird auf das Vorgehen bei der Aufbereitung der Nanostrukturen eingegangen.

3.3.1 Elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung, auch Elektrodeposition genannt, basiert auf dem Prinzip der galvanischen Zelle. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden Metallionen aus dem verwendeten Elektrolyten reduziert und an der Kathode abgeschieden. Daher wird für diese Syntheseklasse ein Potentiostat (Solartron Analytical® ModuLab) und ein drei Elektroden-Aufbau benötigt. Zu den drei Elektroden zählen die Arbeitselektrode, an der die Reduktion stattfindet und somit auch das Metall abgeschieden wird, die Gegenelektrode, die aus einem möglichst edlen Metall besteht, damit sie in der Reaktion inert ist, und die Referenzelektrode, die das Bezugssystem des Potentials festsetzt. Die verwendete Abscheidungszelle ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Als Arbeitselektrode wird das Templat mit aufgebrachtener Gold-Elektrode verwendet, welche durch einen Kupferring leitend verbunden ist. Das Aufbringen dieser Rückelektrode wird in Abschnitt 3.3.1.1 beschrieben. Die Gegenelektrode besteht aus einer Pt-Spirale, deren Oberfläche regelmäßig von Abscheidungsüberresten gereinigt wird. Die Referenzelektrode ist eine Ag|AgCl-Elektrode, welche mit 3 M KCl-Lösung gefüllt ist und ein Standardpotential von 0,197 V vs. SHE besitzt. Die in dieser Arbeit angegebenen Potentiale bei Abscheidungen beziehen sich somit immer auf die verwendete Ag|AgCl-Elektrode.

Die elektrochemische Abscheidung kann in zwei Varianten durchgeführt werden: Mit einem konstanten Potential (potentiostatische Abscheidung), hierzu siehe Abschnitt 3.3.1.2 oder einem zeitlich veränderlichem Potential (gepulste Abscheidung), hierzu siehe Abschnitt 3.3.1.3.

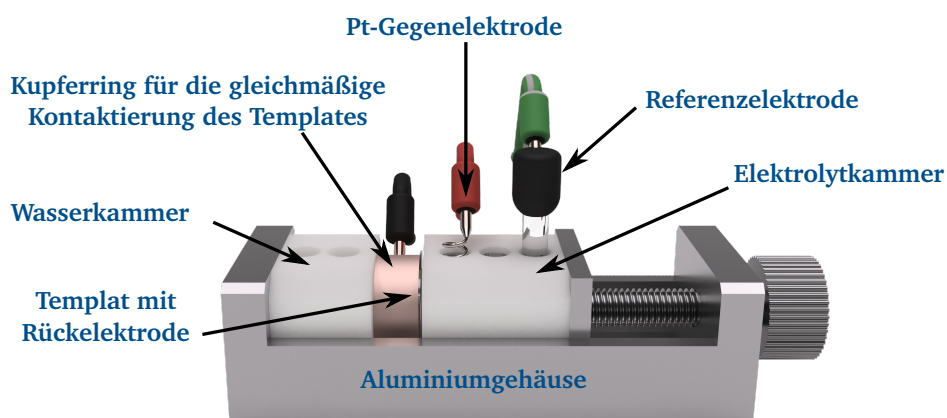


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau einer Abscheidungszelle für die elektrochemische Abscheidung von Nanostrukturen in Ionenspurmembranen.

3.3.1.1 Aufbringen der Rückelektrode

Um elektrochemisch Metall abzuscheiden, muss das Templat elektrisch kontaktierbar sein. Dies geschieht durch das Sputtercoaten einer Au-Rückelektrode auf einer Seite des Templates. Der Sputterprozess wird in einem Quorum® Q300T Sputtercoater durchgeführt. Ein Argon Plasma bei einem Druck von 1 Pa und ein Sputterstrom von 30 mA werden für die Zerstäubung des Goldtargets verwendet. Nach 250 s Sputterdauer ist ein Goldfilm von ca. 30 nm auf der Templatrückseite aufgebracht.

3.3.1.2 Potentiostatische Abscheidung

Die potentiostatische Abscheidung ist durch Variation des Abscheidepotentials und die Auswahl an Elektrolyten eine sehr vielseitige Methode für die Abscheidung von Metallen und Metalllegierungen. Wie bereits erklärt, ist die Zusammensetzung des Elektrolyten von zentraler Wichtigkeit für die elektrochemische Abscheidung. In dieser Arbeit liegt

der Fokus auf den Metallen Ni, Co und Fe sowie deren Legierungen, welche durch ihre chemische Ähnlichkeit die Verwendung der selben Elektrolytbasis zulassen. Dies vereinfacht den Abscheidungsprozess dahingehend, dass die Zusammensetzung der Elektrolyte nur durch das Ersetzen des Metallsalzes oder der Metallsalzmischung variiert werden kann. Somit kann die allgemeine Elektrolytzusammensetzung definiert werden: 0,5 M - max. 1 M Metallsalz, 0,5 M Borsäure und Wasser.

Zur pH-Wert-Anpassung wird 1 M Natronlauge oder 0,5 M Schwefelsäure verwendet, in den meisten Fällen wird mit einem pH-Wert von 6 gearbeitet. Von diesem pH-Wert wird immer ausgegangen, falls nichts anderes erwähnt ist. Primär werden als Metallsalzpräkursoren nur die Sulfate der drei Elemente verwendet: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die genauen Elektrolytzusammensetzungen werden bei den Legierungsproben in Kapitel 4 beschrieben. Für die Abscheidung der Nanostrukturen in den Templaten werden Potentiale zwischen -0,9 V und -1,1 V verwendet. Genauere Angaben sind in Kapitel 4 gegeben.

3.3.1.3 Gepulste Abscheidung

Die gepulste Abscheidung unterscheidet sich von der potentiostatischen Abscheidung ausschließlich durch die zeitliche Variation des angelegten Potentials; alle anderen Parameter wie Versuchsaufbau, Elektrolytzusammensetzung und pH-Wert des Elektrolyten bleiben gleich. Durch das Pulsieren der Spannung entstehen Ruhezeiten für das System, sodass sich die Metallkonzentration im Bereich um die Elektrode dem Gleichgewichtszustand annähert. In dieser Arbeit wird ein Abscheidungspuls von 300 s bei -1,1 V und ein Ruhepuls von 300 s von 0 V verwendet.

3.3.2 Stromlose Metallabscheidung

Die stromlose Abscheidung benötigt im Vergleich zur elektrochemischen Abscheidung kein angelegtes elektrisches Feld oder Potential zur Reduktion und Abscheidung der Metallionen. Daher werden auch keine aufwendigen Aufbauten oder Geräte für die Synthese benötigt. Die Metallabscheidung basiert allein auf autokatalytischen und redoxchemischen Prozessen an der Grenzfläche zwischen Templat und der Abscheidungslösung. Die notwendige Zusammensetzung einer solchen Lösung, die Vorbereitung des Templates und der Ablauf der Abscheidung werden in den Abschnitten 3.3.2.1 sowie 3.3.2.2 erklärt.

3.3.2.1 Sensibilisierung und Aktivierung

Bevor eine Abscheidung auf dem Templat stattfinden kann, muss dieses sensibilisiert und aktiviert werden. Durch diese Prozesse werden metallische Nanopartikel auf der Templatoberfläche generiert, die während der Abscheidung als katalytische Keime für die Metallreduktion dienen. Alle Template dieser Arbeit werden mit Hilfe einer Zinn-Sensibilisierung und einer Palladium-Aktivierung auf die Abscheidung vorbereitet. Dafür wird das präparierte Templat für 45 min in der Sensibilisierungslösung, bestehend aus 42 mM SnCl_2 , 71 mM Trifluoressigsäure in Methanol und Wasser im Verhältnis 1:1, eingelegt. Anschließend wird das Templat mit Wasser gewaschen, getrocknet und in die Aktivierungslösung überführt. Diese besteht aus 11,3 mM PdCl_2 , 33,9 mM KCl und Wasser. Das sensibilisierte Templat verbleibt für 4 min in dieser Lösung und wird anschließend erneut mit Wasser gewaschen. Um die Oberflächenkeime zu entfernen, wird das Templat während des Trocknens mit einem feuchten fusselfreien Tuch vorsichtig abgestrichen. Der Prozess der Sensibilisierung und Aktivierung wird noch zwei mal wiederholt, wobei die Sensibilisierungsdauer auf 15 min verkürzt wird, um eine gleichmäßige Keimbedeckung des Templates zu erhalten.

3.3.2.2 Abscheidungslösungen und Abscheidungsprozeduren

Nach der Sensibilisierung und Aktivierung können die Template mit Metall beschichtet werden. Dafür werden verschiedene Abscheidungslösungen auf Basis unterschiedlicher Reduktionsmittel verwendet. In diesem Abschnitt werden die genutzten Abscheidungslösungen vorgestellt. Hierbei wird anhand der Metallpräkursoren und der Reduktionsmittel eine Unterteilung vorgenommen.

Ni-DMAB

Für die Ni-DMAB-Abscheidung wird als Metallpräkursor $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verwendet (100 mM). Der Ligand Natriumcitrat Dihydrat (100 mM) koordiniert das Metallion in der Form, dass es mit dem Reduktionsmittel DMAB (100 mM) ein metastabiles Redoxpaar bildet. Diese Abscheidungslösung wurde von Muench et al. ^[61] entwickelt. Aufgrund des borhaltigen Reduktionsmittels wird davon ausgegangen, dass kein reines Ni abgeschieden wird, sondern eine Ni-B-Verbindung. Nach Abbruch der Abscheidung wird das Templat in Wasser gewaschen und daraufhin getrocknet.

Ni-Hydrazin

Für eine reine Ni-Abscheidung muss ein borfreies Reduktionsmittel genutzt werden. Hierfür bietet sich Hydrazin (N_2H_4) (1 M) als Reduktionsmittel und $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (40 mM) als Metallpräkursor an. Abhängig von der gewünschten Oberflächenbeschaffenheit muss der entsprechende Ligand für die Komplexbildung gewählt werden. Für eine glatte Röhrenwand wird Nitrilotriessigsäure (80 mM) und für stachelige Iminodiessigsäure (100 mM) eingesetzt. Nicht nur der Ligand ist bei den Varianten der Abscheidungslösung spezifisch, sondern auch die Zugabemenge muss für die pH-Wert Anpassung optimiert werden (glatte Wand: 309 mM, Stacheln: 250 mM). Nach der Abscheidung wird das beschichtete Templat mit Wasser gespült und getrocknet.

Co-DMAB

Die Co-DMAB-Abscheidungslösung wird nach dem Vorbild der Ni-DMAB-Abscheidung entwickelt. Daher enthält diese wie die Ni-Abscheidung aus Natriumcitrat Dihydrat als Liganden (100 mM), DMAB als Reduktionsmittel (100 mM) und in diesem Falle $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Metallquelle (100 mM). Auch nach dieser Abscheidung muss das beschichtete Templat gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Fe-DMAB

Auch die Fe-DMAB-Abscheidung hat die Ni-DMAB-Abscheidung als Vorbild. Allerdings muss aufgrund des schwachen Reduktionsbestrebens des Eisens entweder die Menge des Reduktionsmittels erhöht oder ein deutlich stärkeres Reduktionsmittel verwendet werden. Außerdem wird vorerst auf die weitere Komplexbildung des Eisens verzichtet. Die Abscheidungslösung setzt sich aus 100 mM $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 200 mM DMAB zusammen. Um die Abscheidung zu initialisieren wird nach und nach tröpfchenweise eine 1 M Natriumborhydrid Lösung hinzugegeben. Nach der Abscheidung wird das Templat mit Wasser gewaschen und schnellstmöglich getrocknet.

NiCo-/NiFe-/CoFe-DMAB

Als Grundlage für die Abscheidung von Metalllegierungen mit DMAB als Reduktionsmittel wird entweder die Abscheidungslösung für Ni oder für Co verwendet. In diese Lösungen wird dann die gewünschte Menge des Legierungsmetallpräkursors hinzugefügt. Hierbei erhöht sich allerdings die gesamte Metallsalzkonzentration in der Abscheidungslösung, daher wird im weiteren Verlauf darauf geachtet, dass die Gesamtkonzentration gleich bleibt und nur die Anteile der Legierungsmetalle variieren. Die genauen Zusammensetzungen werden in den jeweiligen Abschnitten in Kapitel 4 angegeben. Nach der erfolgten Abscheidung werden die Template gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Bei der Legierungsabscheidung von NiCo und NiFe wird das Vorgehen der reinen Ni-Abscheidung zu Grunde gelegt. Für die Abscheidung des Zweitmetalls wird die gewünschte Menge an Zweitmetallsalz in die Abscheidungslösung gegeben. Dies funktioniert für geringe Zweitmetallsalzkonzentration trotz Erhöhung der Gesamtmetallsalzmenge sehr gut. Zum Säubern der Oberflächen und zum Entfernen überschüssiger Abscheidungslösung werden die beschichteten Template mit Wasser gewaschen und daraufhin getrocknet.

3.3.3 Aufbereitung der Nanostrukturen

Nach erfolgter Metallabscheidung müssen die Nanostrukturen für einige der weiteren Charakterisierungsmethoden aufbereitet werden. Hierfür müssen ungewünschte Oberflächenfilme bei stromlos hergestellten Proben, beziehungsweise die entstandenen Kappen und die Gold-Rückelektrode bei elektrodeponierten Proben entfernt werden. Sowohl die Oberflächenfilme als auch die Kappen können durch vorsichtiges mechanisches Polieren abgetragen werden. Die Gold-rückschicht kann auch abgeschliffen oder mittels eines selektiven chemischen Ätzverfahrens mit einer Iod/Iodid-Lösung aufgelöst werden. Die Lösung setzt sich aus $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ KI und $25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ I_2 gelöst in Wasser zusammen. Anschließend können die Strukturen im Templat für weitere Charakterisierungen verwendet oder aus dem Templat herausgelöst werden. Dies kann mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels geschehen. Für PC-Folien wird Dichlormethan verwendet, während für PET-Folien Orthochlorphenol benötigt wird. In mehreren Waschschritten mit diesen Lösungsmitteln werden die jeweiligen Polymere komplett aufgelöst, entfernt und somit die Strukturen freigelegt.

3.4 Anwendungsexperimente

Die in dieser Arbeit hergestellten Strukturen sind nicht einfach nur von magnetischem Charakter, sondern haben auch viele weitere interessante Eigenschaften, die vielfältig genutzt werden können. Daher werden innerhalb dieser Arbeit zusätzliche Anwendungsexperimente bezüglich der katalytischen Eigenschaften durchgeführt.

3.4.1 Katalyseexperimente

Der Einsatz von Katalysatoren ist in sehr vielen Bereichen notwendig und somit gibt es eine umfangreiche Auswahl an Katalyseexperimenten. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente beschäftigen sich daher nur mit speziellen Teilbereichen, wie zum Beispiel der Hydrazinoxidation (Abschnitt 3.4.1.1) oder dem Abbau von Chemikalien in der Großsynthese (Abschnitt 3.4.1.2).

3.4.1.1 Hydrazinoxidation

Für die Hydrazinoxidation wird der gleiche Versuchsaufbau wie bei der Ethanoloxidation verwendet. Nur die Referenzelektrode wird ausgetauscht und eine $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode, die mit $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 -Lösung gefüllt ist ($0,686 \text{ V}$ gegen SHE), wird verwendet. Die zu untersuchenden Nanostrukturnetzwerke werden mit einer Graphit-Paste auf der Elektrode befestigt (Zusammensetzung 75% Graphitpulver vermischt mit 25% Mineralöl).

Als Grundelektrolyt wird während der Zyclovoltammetrie eine $0,025 \text{ M}$ NaOH -Lösung verwendet. In diesen werden verschiedene Hydrazin-Konzentrationen ($0,1 \text{ mM}$, $0,5 \text{ mM}$, 1 mM , 10 mM , 50 mM und 100 mM) hinzugefügt. Die Messung findet im Potentialbereich von $-0,9 \text{ V}$ bis 0 V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ mit einer Scanrate von 30 mV/s statt. Hierbei beträgt der Messumfang 20 Zyklen.

3.4.1.2 Nitrophenolreduktion

Die Reduktion von 4-Nitrophenol (4-NP) durch NaBH_4 wird durch UV-Vis Spektroskopie (Perkin Elmer Lambda 900) beobachtet. Die Spektren werden mit einer Scanrate von 655 nm min^{-1} in einem Bereich von 250 nm bis 500 nm aufgenommen. Als Reaktionslösungen werden jeweils 0,2 ml einer frisch präparierten wässrigen NaBH_4 -Lösung (15 mM) sowie 2,8 ml einer ebenfalls wässrigen 4-NP Lösung (0,05 mM) verwendet. Die verwendeten Nanostrukturen werden für den Test der katalytischen Aktivität aus ihrem Templat befreit und in die Reaktionslösung gegeben. Hierbei ist auf die gleichmäßige Dispersion der Strukturen zu achten. Während der Reaktion, die sofort nach Zugabe der Strukturen in die Reaktionslösung beginnt, wird die Absorbanz des eingestrahnten Lichtes über die Reaktionszeit gemessen. Dieses Experiment wird bei Raumtemperatur (25 °C) durchgeführt. In besonderen Fällen wird der Prozess auch mehrfach wiederholt, um die Rezyklierbarkeit des Katalysators zu testen.

3.5 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der Proben werden verschiedene Methoden verwendet. Je nach Charakterisierungsmethode muss die Probe zuvor den Anforderungen entsprechend speziell präpariert werden. So wird die Morphologie der erstellten Strukturen durch die bildgebenden Methoden der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. Die jeweilig verwendeten Geräte sowie die Probenpräparation sind in den Abschnitten 3.5.1 und 3.5.2 beschrieben.

Des Weiteren wird die Elementzusammensetzung der einzelnen Strukturen genau untersucht. Je nach Verwendungszweck kann die Oberflächenzusammensetzung oder die Vollmaterialzusammensetzung entscheidend sein. Für diese Kompositionsanalysen werden energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) oder optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) genutzt. Das genaue Vorgehen bei diesen Methoden ist in den jeweiligen Abschnitten 3.5.3, 3.5.4, sowie 3.5.5 gesondert beschrieben.

Zur Aufklärung der Kristallstruktur wird Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen (SAED) im TEM verwendet, für welche die Vorgehensweise in den Abschnitten 3.5.6 und 3.5.2 erklärt wird. Die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Nanostrukturen werden mit Hilfe eines Magnetometers mit vibrierender Probe (VSM) (siehe Abschnitt 3.5.7) oder durch eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID) (siehe Abschnitt 3.5.8) bestimmt. Um die magnetischen Eigenschaften einzelner Strukturen bestimmen zu können, sind diese Methoden allerdings nicht geeignet. Deshalb wird auf die Messung des magnetooptischen Kerr-Effekts zurückgegriffen und das Vorgehen hierzu in Abschnitt 3.5.9 beschrieben. Als weitere Möglichkeit, magnetische Eigenschaften von einzelnen Strukturen zu bestimmen und diese zu visualisieren, bieten sich die magnetische Röntgendiffraktions-Photoemissionselektronenmikroskopie (XMCD-PEEM) und die Transmissionsröntgenmikroskopie am Synchrotron Elettra in Triest oder am Synchrotron SOLEIL in Saint-Aubin an. Diese Messmethoden werden in den Abschnitten 3.5.10 und 3.5.11 genau erläutert.

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der synthetisierten Nanostrukturen wird mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) (Philips, Model XL 30 FEG, 15 kV - 30 kV Beschleunigungsspannung) untersucht. Hierfür werden die Strukturen aus der Polymermatrix befreit. Dies geschieht mit dem Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) für PC-Folien oder mit Orthochlorphenol für PET-Folien. Die vom Templat befreiten Strukturen werden anschließend auf Si-Wafer-Stücke aufgebracht, damit sie im REM untersucht werden können.

3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie mit Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (FEI, CM 20 ST oder JEOL ARM200F, betrieben mit 200 kV oder 120-230 kV Beschleunigungsspannung) ist es möglich, Strukturen bezüglich ihrer Morphologie, Zusammensetzung und ihrer Kristallinität zu untersuchen. Teilweise können Bereiche der Strukturen sogar atomar aufgelöst werden. Abhängig von der zu untersuchenden Eigenschaft, werden die Proben für die TEM-Analyse unterschiedlich präpariert. Für genaue Strukturbestimmungen werden die Proben in Araldite-Harz 502R bei 60 °C eingebettet. Je nach Richtung der Einbettung werden beim anschließenden Schneiden mit dem Ultramikrotom und einer Diamantklinge (Reichert-Jung Ultracut E Ultramikrotome, DKK Diamantmesser) \approx 50-70 nm dicke Quer- oder Längsschnitte der Struktur erzeugt. Anschließend werden die Dünnschnitte auf Kupfernetze gelegt, die abhängig von der benötigten Leitfähigkeit oder Maschengröße des Netzes mit oder ohne Kohlenstoff bedampft sind. Diese Kupfernetze, auch TEM-grids genannt, können dann zur Untersuchung ins TEM eingebaut werden.

Soll die äußere Form oder die Oberflächenbeschaffenheit von relativ dünnen Strukturen untersucht werden, so ist es auch möglich, diese direkt als niedrig konzentrierte Suspension auf ein Kupfernetz mit Kohlenstoffbedampfung aufzutropfen. Des Weiteren ist es im TEM möglich, die Orientierung bestimmter Bereiche oder ausgewählter Netzebenen mit Hilfe von Elektronenbeugung (SAED) zu untersuchen. Hierfür wird das im hochauflösenden TEM (JEOL ARM200F, betrieben mit 120-230 kV Beschleunigungsspannung) vorhandene Elektronenbeugungsmodul verwendet. Alle TEM und SAED Messungen werden in Zusammenarbeit mit Frau U. Kunz (Fachgebiet physikalische Metallkunde), Herr M. Dürschnabel, Herr L. Molina-Luna (Fachgebiet Geomaterialwissenschaften) an der TU-Darmstadt oder durch Kooperationspartner Herr M. Staňo an der Université Grenoble Institut Néel oder Herr A. Danine an der Université de Lorraine Institut Jean Lamour durchgeführt.

3.5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Zusammensetzung der hergestellten Nanostrukturen wird mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. Hierfür wird ein in das verwendete REM integrierter EDAX CDU LEAP Detektor eingesetzt. Für diese Analyseverfahren werden die Proben, wie für das REM, vom Templat befreit und auf Si-Wafer-Stücke aufgebracht.

3.5.4 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

In dieser Arbeit wird ein PHI 5700 Spektrometer (Physical Electronics) zur Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) genutzt, das die Photoelektronen mit Hilfe monochromatischer $Al_{K\alpha}$ Strahlung ($h\nu=1486,6$ eV) anregt bzw. erzeugt. Die hochaufgelösten Spektren werden mit einer Passenergie von 5,85 eV aufgenommen. Die Energieauflösung wird durch die Gauss Peak Verbreiterung einer mit Kathodenzerstäubung gereinigten Ag-Probe bestimmt und besitzt den Wert \approx 400 meV. Die Kalibrierung der Bindungsenergie (E_B) wird durch die Anpassung der Ag $3d_{5/2}$ - ($=E_B$ 368,26 eV^[181]) Cu $2p_{3/2}$ -Kernenergielevels ($=E_B$ 932,67 eV^[181]) und an der Ag Fermikante einer frisch durch Kathodenzerstäubung gereinigten Probe durchgeführt. Für diese Charakterisierung der Strukturen werden die Proben vom Templat befreit und auf einen Si-Wafer aufgebracht. Die XPS-Messungen werden mit Hilfe der Herren C. Lohaus und H. Wardenga (Fachgebiet Oberflächenforschung, TU-Darmstadt) durchgeführt.

3.5.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Um sehr kleine Edelmetallmengen in einer Legierung genau bestimmen zu können, wird eine optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Hierfür wird ein Gerät von PerkinElmer (OPTIMA 2000 DV) verwendet. Eine genau bestimmte und vom Templat befreite Probenmenge wird hierfür in 1 ml frisch präpariertem *Aqua regia* aufgelöst und anschließend mit Wasser verdünnt, sodass ein Probenvolumen von 10 ml vorliegt. Die Messungen werden in Kooperation mit Frau I. Gärtner von der Materialprüfungsanstalt Darmstadt durchgeführt.

3.5.6 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) Messungen werden mit einem Stoe Stadi P Diffraktometer oder einem Seifert PTS3003 Diffraktometer durchgeführt. Das Stoe Diffraktometer wählt mit Hilfe eines Ge(111)-Monochromators die $\text{Mo}_{K\alpha 1}$ -Strahlung aus. Die Proben werden überwiegend im Templat in einem Reflexions-Setup, mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ vermessen. Das Seifert Diffraktometer nutzt eine Cu Anode. Auf der eintreffenden Seite ist ein Röntgenspiegel, auf der Ausgangsseite ein Soller Schlitz und ein Graphit Monochromator montiert, damit die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Linien separiert werden. Hiermit wird ein $\theta/2\theta$ -Scan durchgeführt, wobei die Nanostrukturen im Templat eingebettet sind. Diese Messungen werden in Zusammenarbeit mit Herr J. Brötz (Fachgebiet Strukturforschung) und Herr M. Antoni (Fachgebiet Materialanalytik) durchgeführt.

3.5.7 Magnetische Charakterisierung durch Magnetometer mit vibrierender Probe

Die magnetischen Eigenschaften der Nanostrukturen werden mit Hilfe eines Magnetometers mit vibrierender Probe gemessen (LakeShore Crytonics 7400Series VSM). Dafür wird das Templat, in dem die Strukturen eingebettet sind, in ein Quadrat mit der Seitenlänge von 5 mm zugeschnitten. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Nanostrukturen werden die magnetischen Eigenschaften immer in zwei unterschiedlichen Richtungen bestimmt: Zum einen senkrecht zur Templatoberfläche und zum zweiten parallel zur Templatoberfläche. Die Messungen werden bei Raumtemperatur und in einem externen Magnetfeld von maximal 2 T durchgeführt. Bei veränderten Voraussetzung wird darauf im Text explizit hingewiesen. Für diese Messungen wird das Gerät des Fachgebietes Funktionale Materialien verwendet. Vereinzelt werden auch Messungen bei Kooperationspartnern an der Université Grenoble Institut Néel oder SPINTEC durchgeführt.

3.5.8 Magnetische Messungen durch supraleitende Quanteninterferenzeinheit

Für spezielle Proben, deren magnetische Masse besonders klein ist und somit nur ein geringes magnetisches Moment zu erwarten ist, werden die magnetischen Eigenschaften der Nanostrukturen mit Hilfe eines Messsystems für magnetische Eigenschaften (MPMS) von Quantum Design vermessen. Dieses nutzt eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID). Für diese Messungen werden Quadrate mit einer Seitenlänge von 4 mm aus dem befüllten Templat herausgeschnitten und parallel sowie senkrecht zur Templatoberfläche vermessen. Sie finden bei Raumtemperatur und in einem externen Magnetfeld von maximal 7 T statt. Diese Messungen werden in Zusammenarbeit mit Herr D. Gölden (Fachgebiet Dünne Schichten) und Herr I. Dirba (Fachgebiet Funktionale Materialien) durchgeführt.

3.5.9 Fokussierter magnetooptischer Kerr-Effekt

Für die magnetooptischer Kerr-Effekt (MOKE) Messungen werden die Nanostrukturen von ihrer Polymermatrix befreit und zu einer niedrig konzentrierten Suspension verarbeitet. Diese Suspension wird auf ein Silizium Substrat getropft, so dass einzelne Nanostrukturen auf diesem vorliegen. Die Probe wird mit einem fokussierten He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) Laser (Spotsize $1 \mu\text{m}$) analysiert. Die Laserstärke wird auf 0,2 mW festgesetzt, um Aufheizeffekte der Struktur zu limitieren. Gleichzeitig kann nahezu parallel zu der Strukturachse ein magnetisches Feld ($\pm 50 \text{ mT}$) angelegt werden. Durch den longitudinalen MOKE kann die Magnetisierung parallel zur Oberfläche und in der Einfallsebene des Lichts visualisiert werden. Diese Messungen werden von Herr M. Staňo, von der Université Grenoble Institut Néel, durchgeführt.

3.5.10 Magnetische Röntgendichroismus-Photoemissionselektronenmikroskopie

Die magnetische Röntgendichroismus-Photoemissionselektronenmikroskopie (XMCD-PEEM) Messungen werden an den Beamlines „Nanospectroscopy“ des Synchrotron Elettra und „HERMES“ des Synchrotron SOLEIL in Kooperation mit M. Staňo, A. Wartelle, S. Y. Martin und O. Fruchart von der Université Grenoble (Institut Néel und SPINTEC), sowie M. Rioult, R. Belkhou vom Synchrotron SOLEIL und A. Sala, T. O. Montes und A. Locatelli von Elettra durchgeführt. Die Strukturen werden hierfür von der Polymermatrix befreit und auf einen dotiertes Siliziumsubstrat mit Orientierungsmarkierungen getropft. Da diese Messung einzelne isolierte Strukturen benötigt, werden diese mehrfach mit Dichlormethan gereinigt und vor dem Auftropfen stark verdünnt, sodass eine gering konzentrierte Strukturdispersion entsteht. Die präparierte Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung unter einem Winkel von 16° (Elettra) oder 18° (SOLEIL) bestrahlt. Die Messungen werden in der sogenannten Schatten-Geometrie einer einzelnen Struktur durchgeführt (siehe Abbildung 3.3). Die emittierten Photoelektronen von der Probenoberfläche und der Schattenfläche auf dem Substrat, die durch die transmittierte Röntgenstrahlung entsteht, werden detektiert. Die Photonenenergie wird auf die L_3 -Absorptionskante von Cobalt eingestellt (778 eV). Aufgrund unterschiedlicher Photoelektronenausbeuten, verursacht durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten bei rechts oder links zirkularpolarisierter Röntgenstrahlen, kommt es zu einem Kontrast in der Projektion, der abhängig von der Magnetisierung parallel zur Strahlrichtung ist. Die Schattenfläche gibt Aufschluss über die Volumeninformation. Für das Anlegen eines Magnetfelds während der Messung wird ein spezieller Probenhalter mit einer Spule unter der Probe verwendet. Die gesamte Messung wird unter Ultrahochvakuum durchgeführt.

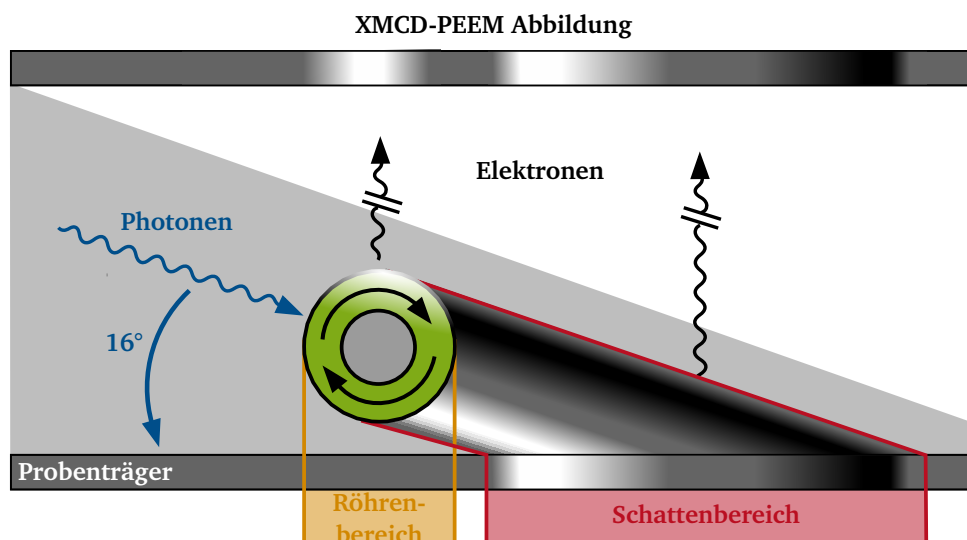


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Messanordnung für die Schatten-Geometrie im Fall einer orthoradial magnetisierten Röhre ^[182].

3.5.11 Transmissionsrasterröntgenmikroskopie

Die Transmissionsrasterröntgenmikroskopie (STXM) basiert auf der Transmission von zirkularpolarisierter Röntgenstrahlung durch eine dünne Probe. Dafür muss diese auf einem dünnen röntgenstrahlentransparenten Substrat (100 nm dicke SiN-Membranen) positioniert werden. Der Röntgenstrahl wird auf eine Fläche von 30 nm fokussiert und rastert die Probe ab. Das magnetische Abbild beruht auf dem XMCD Signal an der Co- L_3 -Absorptionskante. An der Beamline „HERMES“ des Synchrotron SOLEIL können magnetische Felder bis zu einer Stärke von 200 mT an die Proben angelegt werden. Diese Messungen werden in Kooperation mit M. Staňo, A. Wartelle, S. Y. Martin und O. Fruchart von der Université Grenoble (Institut Néel und SPINTEC), sowie M. Rioult, R. Belkhou vom Synchrotron SOLEIL durchgeführt.



4 Ferromagnetische Nanostrukturen - Auswertung und Diskussion der Synthese und Anwendung

Dieses Kapitel befasst sich mit den in dieser Arbeit entwickelten Abscheidungen und den daraus erhaltenen Strukturen. Diese werden beschrieben, charakterisiert und deren Anwendungsmöglichkeiten exemplarisch vorgestellt. Hierbei werden die Elektrodeposition von Nanodrähten (Kapitel 4.1) und die stromlose Abscheidung von Nanoröhren (Kapitel 4.2) separat betrachtet. In jedem dieser beiden Bereiche wird auf die Entwicklung der Abscheideprozedur und die dazugehörige Parametervariation, wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Zusammensetzung, Größe, Geometrie oder Flächendichte, eingegangen und deren Einfluss auf die Morphologie und die magnetischen Eigenschaften erläutert. Anschließend werden in Einzelfällen Anwendungsbeispiele für die hergestellten Strukturen vorgestellt.

4.1 Elektrodeposition magnetischer Nanodrähte

Magnetische Nanodrähte können aus verschiedenen Materialien und über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden ^[14, 183]. In der Literatur werden unterschiedliche Ansätze gewählt, um ferromagnetische Strukturen und Schichten in oder auf Templaten herzustellen. Neben der Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) und der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) ist auch die Elektrodeposition ein gerne gewähltes Verfahren. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die im Laufe dieser Arbeit an elektrodeponierten ferromagnetischen Nanodrähten erzielt wurden. Hierbei ist das Ziel, die wichtigen magnetischen Kennwerte, wie Koerzitivfeldstärke und remanente Magnetisierung, zu maximieren, um eine möglichst rechteckige Hysterese zu erhalten. Des Weiteren sollen Strukturen mit einem möglichst großen anisotropen Verhalten synthetisiert werden. Die Entwicklung der Abscheideprozedur und die Untersuchung von Einflussgrößen auf die Metallabscheidung und deren Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften werden im Folgenden diskutiert.

Aus den untersuchten Parametern sollen die optimalen Synthesebedingungen für Grundstrukturen eines nanostrukturierten makroskopischen Permanentmagneten gefunden werden.

4.1.1 Entwicklung der Abscheideprozeduren

Für die Herstellung ferromagnetischer Nanostrukturen mit Hilfe der galvanischer Abscheidung werden Elektrolyte benötigt, welche die Salze der gewünschten Metalle beinhalten. Da in dieser Arbeit die drei typischen ferromagnetischen Materialien Eisen, Cobalt, Nickel und deren Legierungen abgeschieden werden sollen, ist es von Vorteil, die Abscheidungslösung so zu konzipieren, dass die Abscheidebedingungen für alle drei Metalle möglichst gleich sind. Zusätzlich sollte die Abscheidungslösung aus einer minimalen Anzahl an Komponenten zusammengesetzt sein, um die Fehleranfälligkeit zu verringern.

Die (elektro-)chemische Verwandtschaft dieser Elemente lässt ein relativ ähnliches Verhalten vermuten. Folglich können die gleichen Zusammensetzungen der Abscheidungslösungen nur mit unterschiedlichen Metallsalzen für die Abscheidung der drei Metalle verwendet werden. Die verwendeten Elektrolyte bestehen aus dem jeweiligen Metallsalz, einer Puffersubstanz und Wasser. Um den pH-Wert der Lösungen genau einzustellen, werden in einem separaten Schritt verdünnte Säuren oder Basen zugegeben. Auf Basis der Veröffentlichung von Hong et al. ^[184], in der Ni, NiCo und Co Dünnschichten mittels Elektrodeposition hergestellt werden, wird ein Grundelektrolyt aus Borsäure und Wasser verwendet, zu dem jeweils nur das Metallsulfatsalz des gewünschten Elements hinzugegeben wird.

Ist das Metallsalz in der Borsäure-Wasser-Mischung gelöst, hat die Lösung einen pH-Wert von 4. Für die Abscheidung von Cobaltdrähten wird eine pH-Wertabhängigkeit der Kristallstruktur in der Literatur beschrieben ^[134] und beobachtet, dass bei einem pH-Wert von 6 zuverlässig hexagonales (hex.) Cobalt abgeschieden werden kann. Folglich wird der Standardelektrolyt für Cobalt mit einem pH-Wert von 6 hergestellt. Diese Entscheidung basiert auf den besseren magnetischen Eigenschaften hexagonalen Cobalts im Vergleich zu seiner kubisch flächenzentrierten (fcc) Struktur. Um den pH-Wert von 4 auf 6 zu erhöhen, wird in kleinen Portionen 1 M NaOH-Lösung in den Elektrolyten geträufelt.

Basierend auf dem Wissen der Literatur lässt sich ein für die drei Metalle (Ni, Co und Fe) einsetzbarer Elektrolyt aus einer geringen Anzahl an Komponenten herstellen. In den folgenden Abschnitten werden die Einflussfaktoren auf die Abscheidung, wie zum Beispiel die angelegte Spannung, der pH-Wert, sowie die Temperatur am Beispiel von Cobalt erläutert.

4.1.1.1 Einfluss der angelegten Spannung auf die Abscheidung

Die bei der Abscheidung angelegte Spannung zwischen Gold-Rückschicht des Templates und der Gegenelektrode hat einen großen Einfluss auf die Abscheidungszeit sowie auf die Beschaffenheit der erhaltenen Strukturen. Wird bei einem zu geringen Potential abgeschieden, so kann die Abscheidung sogar vollständig unterdrückt werden. Der Einfluss des Potentials auf die Abscheidung wird exemplarisch an drei Potentialstufen (-0,7 V, -0,9 V und -1,1 V) untersucht. Die Abscheidungstemperatur für diese Untersuchung beträgt 45 °C und der pH-Wert des Co-Elektrolyten wird auf pH 6 eingestellt. Der gemessene Stromverlauf während der Abscheidung ist in Abbildung 4.1a) gezeigt. Hierbei ist zu sehen, dass die Abscheidungsprozesse bei geringeren Spannungen deutlich langsamer ablaufen. Während bei einem Potential von -1,1 V lediglich 900 s für die Abscheidung von 2,1 C benötigt werden, dauert diese bei einer Spannung von -0,7 V bereits 9000 s, was ein zehnfaches der ursprünglichen Zeit bedeutet (Abbildung 4.1b)).

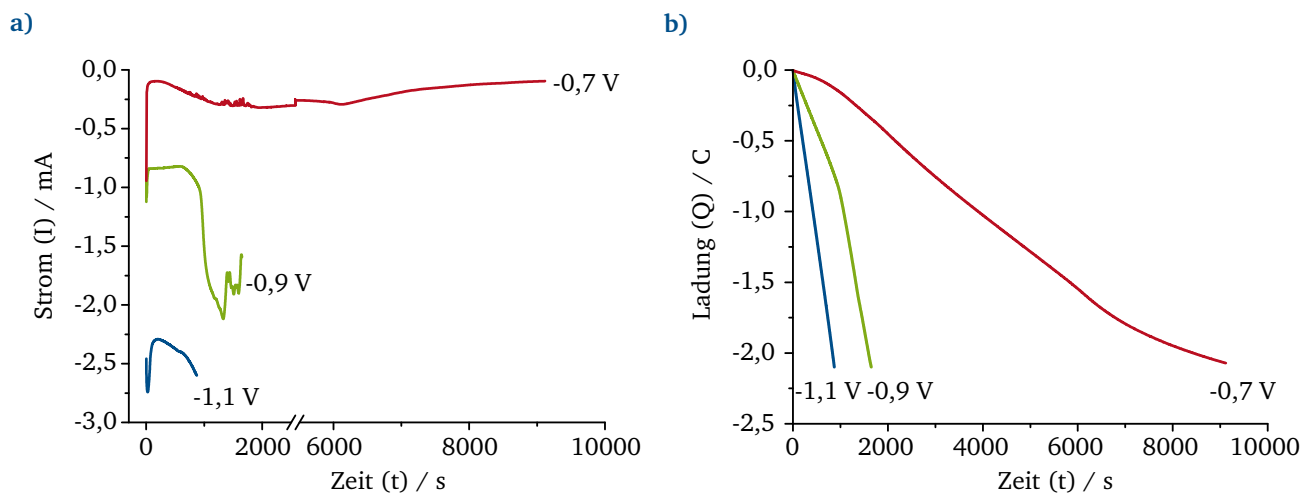


Abbildung 4.1.: Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Co-Nanodrähten für drei verschiedene angelegte Potentiale (-0,7 V, -0,9 V und -1,1 V) in Templates mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² und einem Porendurchmesser von 150 nm.

Es ist zu erkennen, dass die Beträge der Abscheidungsströme bei höheren Potentialen deutlich größer ausfallen. So liegt der Plateaubereich des Abscheidungsstroms im Fall einer Abscheidung bei -0,9 V bei -0,9 mA, während dieser für die Abscheidung bei -1,1 V auf -2,3 mA ansteigt. Der aufgetragene Ladungsverlauf über die Dauer der Abscheidung (Abbildung 4.1b)) zeigt nur für die Abscheidung bei -1,1 V einen linearen Zusammenhang zwischen Ladung und der Zeit. Da eine gleichmäßige Abscheidung wünschenswert ist, wird das Potential von -1,1 V für die weiteren Versuche als Standardpotential gewählt.

4.1.1.2 Temperatureinfluss auf die Abscheidung

Der Temperatureinfluss auf den Abscheidungsprozess wird exemplarisch an drei Temperaturstufen (25 °C, 45 °C und 65 °C) untersucht. Es werden keine Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur verwendet, da der Abscheidungsaufbau nicht ausreichend und kontrollierbar gekühlt werden kann. Höhere Temperaturen werden aufgrund der schnellen Verdampfung der wässrigen Lösung nicht weiter untersucht. Die Temperatur wirkt sich vor allem auf die Geschwindigkeit des Abscheidungsprozesses aus, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Abscheidung ist bei 65 °C bereits nach 600 s beendet, während bei 25 °C nahezu die doppelte Zeit benötigt wird. Die Abscheidung wird für Standardbedingungen

(pH-Wert 6, Abscheidungspotential -1,1 V) immer bei einer übertragenen Ladung von 2,1 C beendet (Abbildung 4.2b)), da diese Ladung äquivalent zu der Füllung des gesamten Drahtvolumens sein sollte. Wie in Abbildung 4.2a) zu erkennen ist, fällt der Betrag des Plateaustroms bei höheren Temperaturen größer aus und somit läuft der Abscheidungsprozess schneller ab. Dies kann auf die temperaturbedingte Erhöhung der Diffusionsrate zurückgeführt werden. Während der Strom im Plateaubereich bei 25 °C und 45 °C nahezu konstant verläuft, nimmt der Betrag des Stromes im Fall von 65 °C während der Abscheidung zu. Dieses Verhalten kann auf ein Problem mit der Aufheizvorrichtung zurückgeführt werden, da das Thermoelement die höchste Temperatur übersteuert und so während des kurzen Abscheidungsprozesses keine konstante Temperatur vorherrscht.

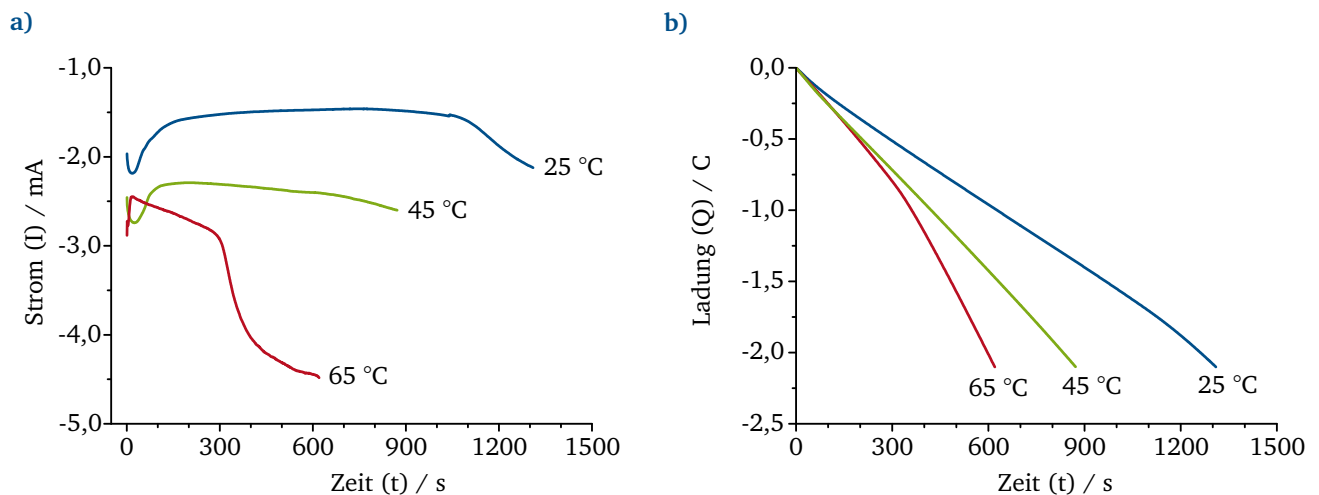


Abbildung 4.2.: Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Co-Nanodrähten für drei verschiedene Temperaturen (25 °C, 45 °C und 65 °C) in Templaten mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² und einem Porendurchmesser von 150 nm.

Anhand von REM-Aufnahmen lassen sich optisch bei den Strukturen, die bei den genannten Temperaturen hergestellt werden, keine signifikanten Unterschiede erkennen (vergleiche Abbildung 4.3). Es wird jeweils eine große Anzahl an Drähten mit glatten Oberflächen und einer gleichmäßigen, zylindrischen Form hergestellt. Durch die Vermessung der Strukturen mittels der REM-Aufnahmen kann davon ausgegangen werden, dass auch die Temperatur keinen Einfluss auf die Dicke der Drähte und somit auf eine mögliche Templatdegradation hat. Der Drahtdurchmesser wird alleine durch das Templat vorgegeben.

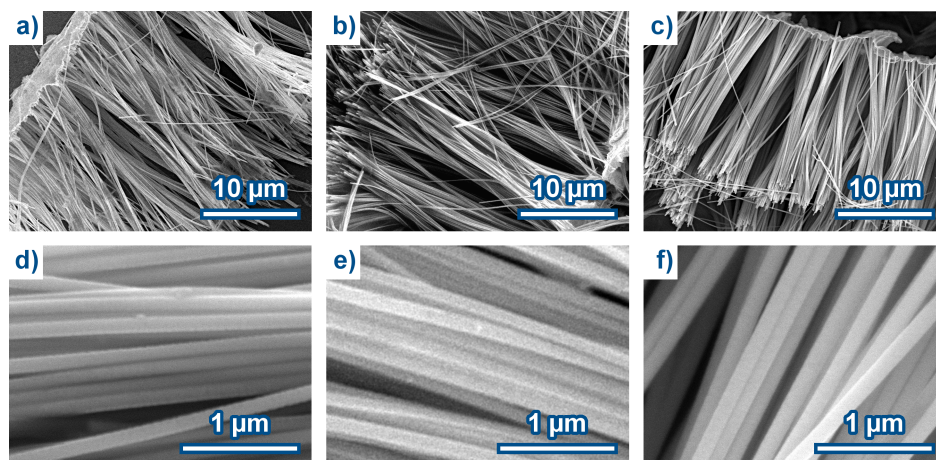


Abbildung 4.3.: REM-Aufnahmen von Co-Nanodrähten, die bei unterschiedlichen Temperaturen elektrodeponiert werden. a) und d) 25 °C, b) und e) 45 °C und c) und f) 65 °C. a), b) und c) zeigen jeweils eine repräsentative Übersicht eines solchen Drahtbündels, während d), e) und f) eine höher aufgelöste Draufsicht auf die einzelnen Drahtoberflächen ermöglicht.

Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen wird die Standardtemperatur auf 25 °C gesetzt, da somit Effekte wie ungleichmäßiges Heizen negiert werden können und sich die Abscheidung in einem akzeptablen zeitlichen Rahmen befindet.

4.1.1.3 Einfluss des pH-Werts auf die Abscheidung

Neben der angelegten Spannung und der Temperatur während der Abscheidung hat auch der pH-Wert des Abscheidungselektrolyten einen Einfluss auf den Abscheidungsprozess, wie bereits aus der Literatur bekannt ^[134]. Die Auswirkung soll am Beispiel von Co gezeigt werden, da hier eine pH-Wert-Abhängigkeit der Kristallstruktur zu erwarten ist ^[134]. Um dies zu überprüfen, werden vier Abscheidungselektrolyte mit unterschiedlichen pH-Werten (pH 2, pH 4, pH 6 und pH 8) verwendet. Der pH-Wert wird im Fall von pH 6 und pH 8 mit Hilfe von 1 M NaOH angepasst, während im Fall von pH 2 gering konzentrierte Schwefelsäure (0,5 M) verwendet wird. Der Elektrolyt mit pH 8 stellt sich als nicht stabil heraus, da sich ab einem pH-Wert von 7 ein schwerlöslicher weißer Feststoff bildet, wobei es sich laut Pourbaix Diagramm (Anhang Abbildung B.1) um Cobalhydroxid ($\text{Co}(\text{OH})_2$) handelt. Daher wird nur das Abscheidungsverhalten der drei anderen Elektrolyte untersucht, siehe Abbildung 4.4. Die Abscheidung findet bei dem bereits ausgewählten Potential von -1,1 V und einer Abscheidungstemperatur von 25 °C statt.

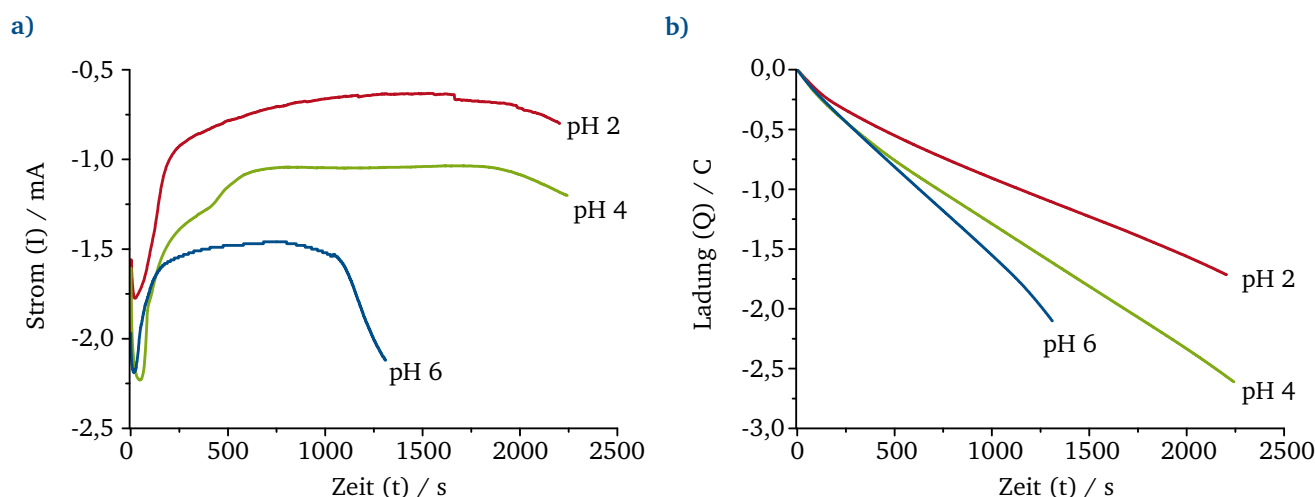


Abbildung 4.4.: Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung während der Abscheidung von Co-Nanodrähten für drei verschiedene Elektrolyt pH-Werte (pH 2, pH 4 und pH 6) in Templaten mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ und einem Porendurchmesser von 150 nm.

Ähnlich wie die Variation der Spannung zeigt auch die Änderung des pH-Werts unterschiedliche Plateaustrome. Der Betrag des Stroms ist bei kleineren pH-Werten geringer, was auf eine geringe OH^- -Konzentration zurückgeführt werden kann, die jedoch essenziell für den Abscheidungsprozess ist. Aus den Gleichungen 2.6 bis 2.11 ist ersichtlich, dass Metallhydroxid-Komplexe für den Abscheidungsprozess benötigt werden. Durch eine verringerte Bildungsmöglichkeit von Metallhydroxid-Komplexen werden die Metallabscheidungsrate sowie der Plateaustrom bei kleineren pH-Werten verringert. Bei Betrachtung der Ladungsverläufe (Abbildung 4.4) fällt auf, dass im Fall von pH 2 und pH 4 kein linearer Verlauf vorliegt.

Zusätzlich zu den Beobachtungen, die mit Hilfe der Abscheidungskurven gemacht werden konnten, lässt sich anhand der REM-Aufnahmen der Proben feststellen (Abbildung 4.5), dass die Strukturen bei höheren pH-Werten mechanisch deutlich stabiler erscheinen. Diese haften weiterhin an der Au-Rückelektrode, während für geringe pH-Werte die Drähte frei verteilt sind. Auch treten im Fall von pH 2 vermehrt Drähte mit Bruchstellen auf. Bei pH 4 kommt es bei einzelnen Drähten zu Einschnürungen oder Unregelmäßigkeiten an der ansonsten homogenen und glatten zylindrischen Drahtoberfläche. Die Drähte, die bei einem pH-Wert von 6 abgeschieden werden, sind äußerlich sehr homogen und glatt, außerdem sind diese Drähte fest an der Rückelektrode angewachsen und halten mechanischen Belastungen wie z.B. dem Polymer-Auflösungsprozesses gut stand. Dies kann auf den vergrößerten Drahtdurchmesser zurückgeführt wer-

den, der sich trotz Verwendung des gleichen Templates ergibt. Der Drahtdurchmesser der pH 2- und pH 4-Probe ist identisch und beträgt (89 ± 6) nm, während die Drähte, die bei pH 6 abgeschieden werden, einen Durchmesser von (101 ± 8) nm aufweisen. Diese Veränderung des Drahtdurchmessers lässt sich nur durch die vorhandene Natronlauge in der Abscheidungslösung erklären, die für die pH-Wert Anhebung von pH 4 auf pH 6 genutzt wird. Vermutlich ätzt diese das Polycarbonat Templat während der Abscheidung zusätzlich auf.

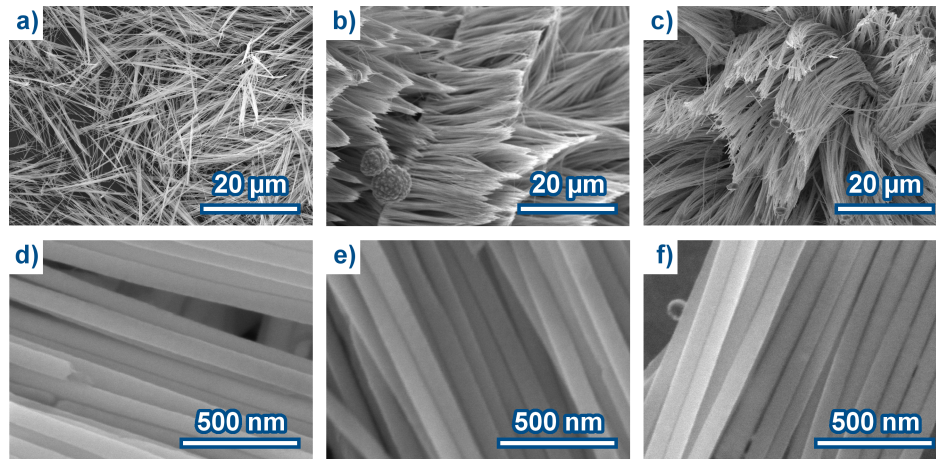


Abbildung 4.5.: REM-Aufnahmen von Co-Nanodrähten, die bei unterschiedlichen pH-Werten elektrodeponiert werden. a) und d) bei pH 2, b) und e) bei pH 4 und c) und f) bei pH 6.

In Anbetracht der mechanischen Stabilität sowie den Ergebnissen aus der Literatur, dass nur bei pH 6 reines hexagonal dicht gepacktes (hcp) Cobalt synthetisiert werden kann, wird dieser Wert als Standard für alle weiteren Synthesen festgesetzt. Der genaue Einfluss des pH-Werts auf die Kristallstruktur und den damit verbunden magnetischen Eigenschaften wird in Abschnitt 4.1.7 untersucht.

4.1.1.4 Vergleich der Synthese mit gepulstem oder statischen Potential

Wie bereits beschrieben, kann die galvanische Abscheidung nicht nur bei konstantem, sondern auch bei gepulstem Potential durchgeführt werden. Durch die Ausführung eines Ruhepulses von 0 V vs. SHE kann sich die Metallkonzentration im Bereich um die Elektrode wieder dem Gleichgewichtszustand annähern. Dies soll eine gleichmäßigere Zusammensetzung der abgeschiedenen Struktur bewirken. Am Beispiel einer Co-Abscheidung wird der Vergleich der beiden Abscheidungsmethoden durchgeführt. In Abbildung 4.6 sind die Strom- (a), Ladungs- (b) und Spannungsverläufe (a und b) der gepulsten Abscheidung gezeigt. Die Pulsdauer beträgt jeweils 300 s bei Verwendung der festgesetzten Standardbedingungen.

Der Ladungsverlauf der gepulsten Abscheidung zeigt (Abbildung 4.6b)), dass während des Ruhepulses eine leichte Rückreaktion und somit eine Auflösung der bereits deponierten Struktur stattfindet; dies ist an der leicht positiven Steigung des Ladungsverlaufes während des Ruhepulses zu erkennen. Sonst verläuft die Abscheidung sehr regelmäßig, da die Steigung der Ladungskurve während des Abscheidepulses gleich bleibt. Auch der Stromverlauf (Abbildung 4.6a)) verläuft periodisch. Dies weist wiederum auf einen stabilen Prozess hin. Um die Strukturen aus beiden Abscheidungsprozessen optisch vergleichen zu können, werden REM-Aufnahmen erstellt. Eine Auswahl davon ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Zwischen den Strukturen sind eindeutige Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Nanodrähte zu erkennen. Die Drähte, die durch gepulstes Potential abgeschieden werden, weisen eine raue Oberfläche auf. Dies ist auf die sich wiederholenden Rückreaktionen, bzw. Auflösungsprozesse während der Abscheidung zurückzuführen. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche der mit statischem Potential abgeschiedenen Drähte sehr glatt und homogen (Abbildung 4.7b)). Da der Prozess der gepulsten Abscheidung deutlich aufwendiger ist und die erzeugten Strukturen eine schlechtere Oberflächenkonformität besitzen, wird in dieser Arbeit auf weitere Abscheidungen mit gepulstem Potential verzichtet.

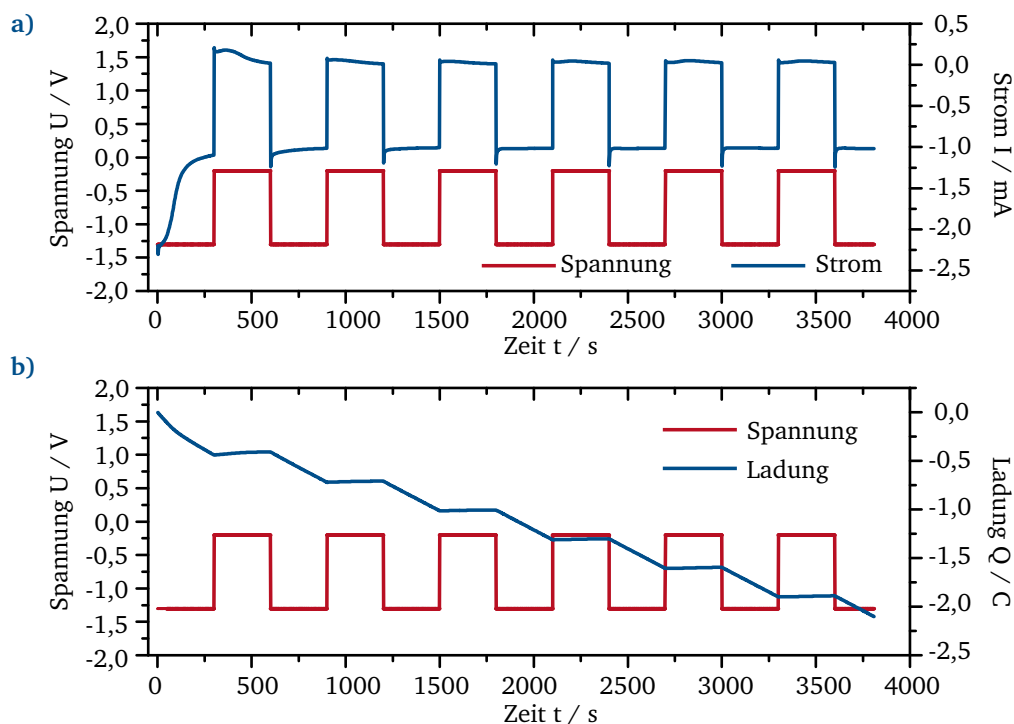


Abbildung 4.6.: Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung, sowie Spannung a) und b) während der Abscheidung von Co-Nanodrähten.

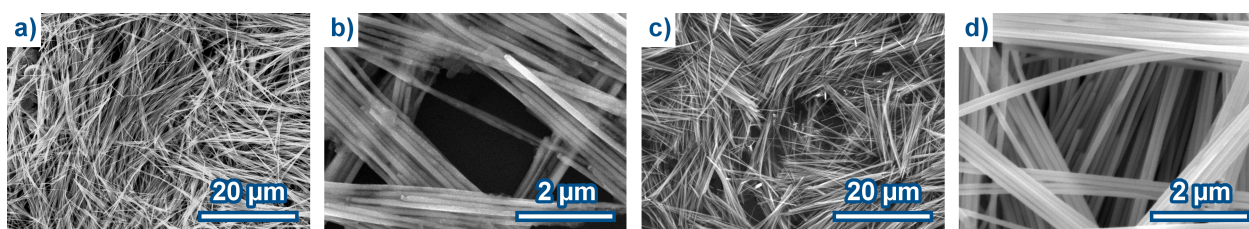


Abbildung 4.7.: REM-Aufnahmen von Nanodrähten aus Co, hergestellt mit a) und b) gepulstem und c) und d) statischem Potential.

4.1.2 Synthese von Nanodrähten verschiedener Legierungen

Die Nanodrähte aus den reinen Metallen Ni, Co und Fe können mit Hilfe der entwickelten Abscheidungslösungen problemlos abgeschieden werden. Für die Legierungen wird nach dem Vorbild der NiCo-Abscheidung von Hong et al. ^[184] vorgegangen. Der Elektrolyt des edleren Metalls wird als Basis für die Legierungsabscheidung verwendet. In diesen wird die gewünschte Menge des Legierungspartners beigemischt. Hierbei erhöht sich zwar in Summe der Metallsalzgehalt des Elektrolyten, dies wirkt sich allerdings nicht negativ auf die Abscheidung aus. Wie auch bereits in der Literatur ^[145, 184–188] beschrieben, haben die abgeschiedenen Nanodrähte nicht die Zusammensetzung, die der Elektrolyt vorgibt, sondern das unedlere Metall wird bevorzugt abgeschieden. Dieses Phänomen wird als anormale Codeposition beschrieben ^[145, 185, 186, 188]. Um eine Zuordnung zwischen verwendetem Elektrolyten und der Legierungszusammensetzung herzustellen, muss eine Kalibrierungskurve erstellt werden. Anhand dieser können weitere Abscheidungen gezielt entwickelt werden. Natürlich besteht neben der Möglichkeit, binäre Legierungen herzustellen, auch die Möglichkeit, alle drei Metalle miteinander zu legieren (ternäre Legierungen). Da der Parameterraum aber bereits für die binären Systeme groß genug ist, wird in dieser Arbeit darauf nicht weiter eingegangen, sondern die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Synthese und Charakterisierung der Nanodrähte aus den binären Legierungen NiCo, NiFe und CoFe.

4.1.2.1 Nickel-Cobalt-Nanodrähte

Das System NiCo ist das einfachste der drei Legierungssysteme, weil die Elektrolyte chemisch sehr stabil sind. Dies liegt vor allem an der Abwesenheit von Eisen, welches durch Oxidation die Lösungen relativ schnell zersetzt. Durch die chemische Stabilität der Elektrolyte lassen sich aus allen Elektrolytzusammensetzungen mechanisch stabile Strukturen herstellen, mittels derer eine Kalibrierungskurve erstellt wird. Für diesen Zweck werden Nanodrähte mit einem Durchmesser von ca. 130 nm aus unterschiedlichen Elektrolyten hergestellt. Die Elektrolytzusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Cobaltsulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	$c(\text{Ni}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Co}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Borsäure}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Ni1	0,5	0,00	0,5
NiCo001	0,5	0,01	0,5
NiCo002	0,5	0,02	0,5
NiCo005	0,5	0,05	0,5
NiCo010	0,5	0,10	0,5
NiCo030	0,5	0,30	0,5
NiCo050	0,5	0,50	0,5
Co1	0,0	0,50	0,5

Die aus diesen Elektrolyten hergestellten Nanodrähte unterscheiden sich nicht im Aussehen. Dies wird am Beispiel der REM-Aufnahmen von Drähten aus den Elektrolyten Ni1, NiCo005 und Co1 in Abbildung 4.8 gezeigt. Alle Drähte haben eine sehr gute Haftung an der Gold-Rückschicht, sind stabil und brechen selbst unter der Last von großen Kappen nicht. Die Kappen bestätigen durch ihr Auftreten, dass die Drähte durch das ganze Templat hindurch gewachsen sind und die volle Länge von 30 μm erzielen. Somit hat ein solcher Draht mit dem Durchmesser von ca. 130 nm ein Aspektverhältnis von 230:1.

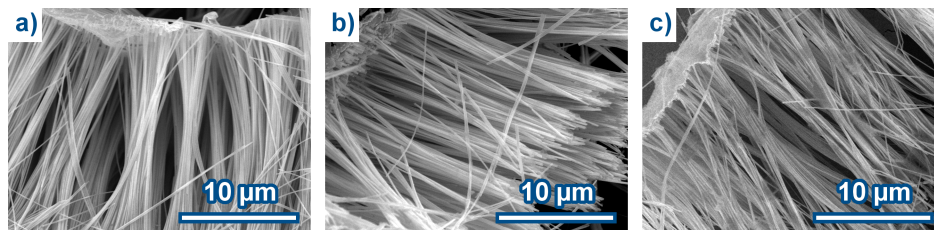


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Ni1-, b) NiCo005- und c) Co1-Elektrolyten.

Die Zusammensetzung der hergestellten Drähte lässt sich mittels der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) ermitteln und wird an verschiedenen Stellen der Drähte gemessen. Die Bestimmung der Zusammensetzung wird durch den Vergleich der K_{α} -Peaks des jeweiligen Elements durchgeführt. Hierzu werden die Integrale der in Abbildung 4.9 vergrößert dargestellten $\text{Co}_{K\alpha}$ - und $\text{Ni}_{K\alpha}$ -Peaks bestimmt und die Co-Konzentration nach Gleichung 4.1 berechnet. $A(\text{Co}_{K\alpha})$ und $A(\text{Ni}_{K\alpha})$ stehen hierbei für die Fläche unter dem jeweiligen Peak. Da an mehreren Stellen der Drähte EDX-Messungen durchgeführt werden, sind die Ergebnisse anschließend zu mitteln und mit diesem der Co-Gehalt in der Legierung zu bestimmen.

$$\text{at\%Co} = \frac{A(\text{Co}_{K\alpha})}{A(\text{Co}_{K\alpha}) + A(\text{Ni}_{K\alpha})} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

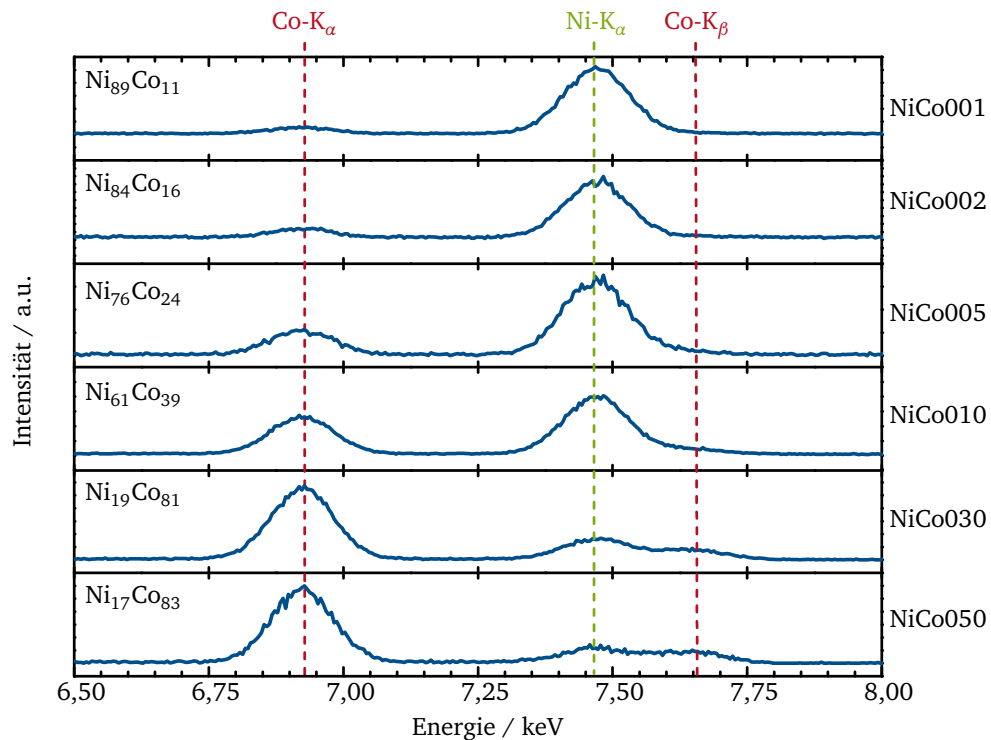


Abbildung 4.9.: EDX Detailaufnahme der Umgebung der Cobalt- und Nickel_{Kα}-Peaks. Die Zusammensetzung der Strukturen wird aus dem Verhältnis der Flächen unterhalb der K_α-Signale berechnet.

Wie vermutet, stimmt die Zusammensetzung der Drähte nicht mit der Elektrolytzusammensetzung überein. Ein ungefährender Zusammenhang kann über die in Abbildung 4.10 dargestellte Kalibrierungskurve gezeigt werden. Diese zeigt eindeutig, dass das unedlere Metal, in diesem Fall Co, bei der Abscheidung deutlich bevorzugt wird. Daher bestehen die synthetisierten Strukturen bereits bei einem Co²⁺-Anteil von 35% im Elektrolyten zu etwa 80% aus Cobalt und lediglich zu 20% aus Nickel. Mit Hilfe dieser Kalibrierungskurve ist es möglich, gezielt bestimmte Legierungen herzustellen.

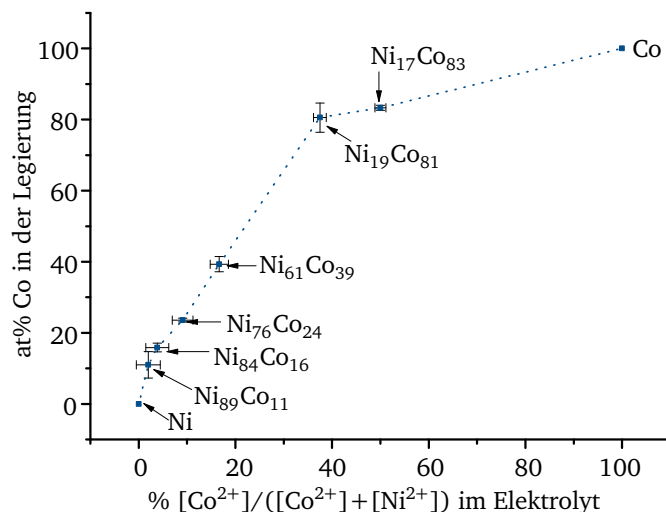


Abbildung 4.10.: Auftragung des Cobalt-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Co²⁺-Anteils im Elektrolyt. Aufgetragen sind je eine Messung am Anfang und am Ende der Struktur, sowie deren Mittelwert.

Doch die Zusammensetzung alleine ist noch nicht aussagekräftig genug bei der Herstellung von binären Legierungen. Es ist auch zu analysieren, ob es sich um Mischkristalle oder Kristallgemische handelt. Hierfür werden XRD-Messungen an den hergestellten Proben durchgeführt. Allerdings gestaltet sich die Auswertung problematisch, da die Reflexe der Gold-Rückelektrode sich mit einigen Ni-Reflexen überlagern. Deshalb wird diese mittels selektiven Ätzens durch eine Iod/Iodid-Lösung und mechanischen Polierens entfernt. In Abbildung 4.11a) ist der Winkelbereich von 40° bis 46° aufgetragen, die Positionen der wichtigsten Beugungsmaxima sind farblich gekennzeichnet. Hierfür werden die PDF2-Karten für Ni (4-850), Co (1-1278) und Au (4-784) verwendet.

Bei niedrigen Co-Konzentrationen ist der Co(100)-Reflex in Richtung des Ni(111)-Maximums verschoben, was auf die Bildung einer Mischkristallphase hindeutet. Auch der Ni(111)-Reflex zeigt bei Änderung der Co-Konzentration eine leichte Verschiebung. Aufgrund des angrenzenden Au(200)-Reflexes ist dieser jedoch nur bedingt für die Auswertung nutzbar.

Abbildung 4.11b) zeigt den Winkelbereich von 90° bis 100°. Beim Übergang zu höheren Co-Konzentrationen verschiebt sich der Ni(311)-Reflex zu kleineren Winkeln während die Intensität tendenziell abnimmt. Der Co(201)-Reflex ist nur bei der $\text{Ni}_{17}\text{Co}_{83}$ -Probe und bei reinem Cobalt vom Untergrund unterscheidbar, eine Verschiebung beim Übergang zu niedrigeren Co-Konzentrationen ist nicht zu erkennen.

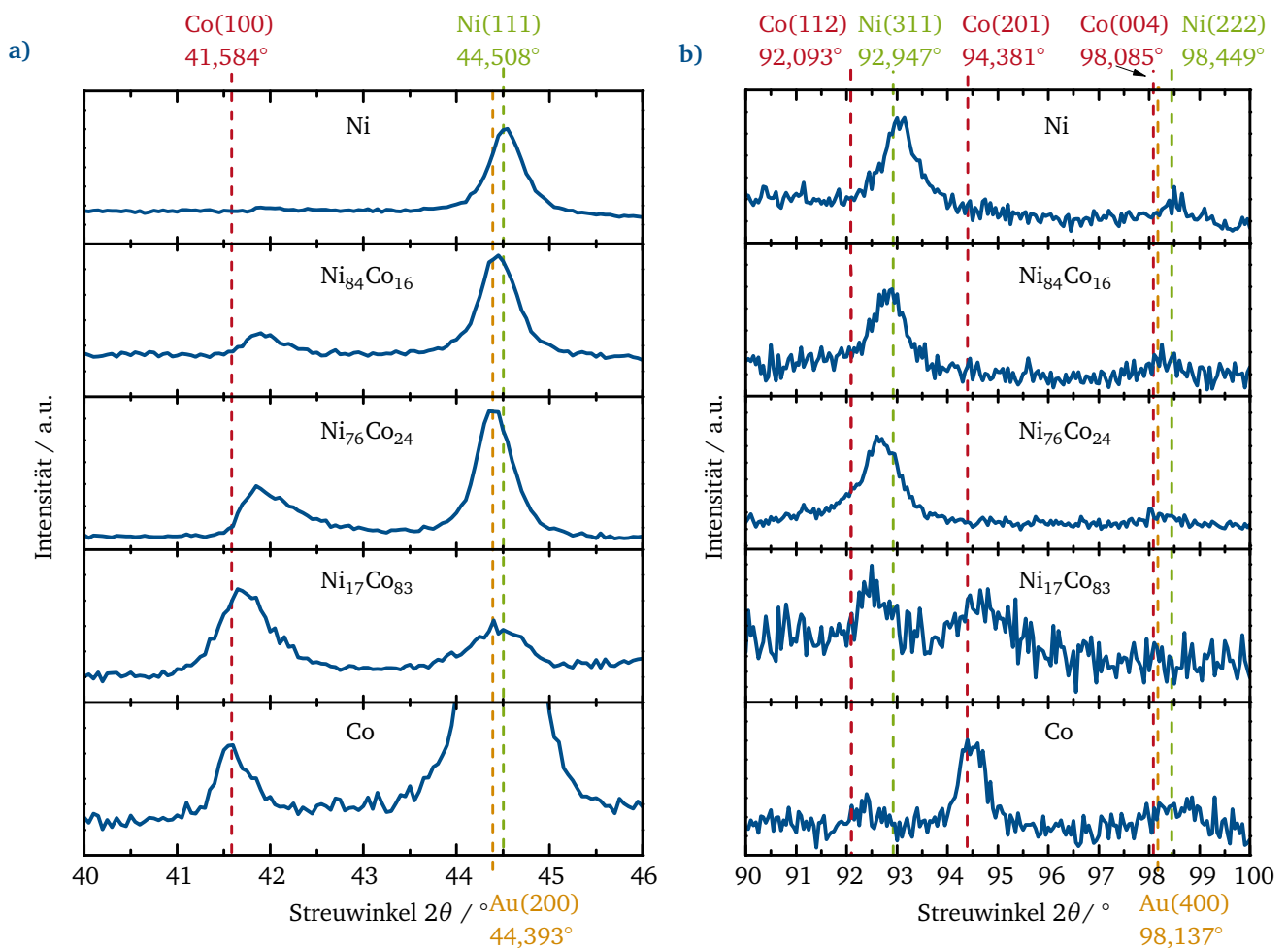


Abbildung 4.11.: XRD-Detailaufnahme der Winkelbereiche a) 40° - 46° und b) 90° - 100° von Ni-, NiCo- und Co-Nanodrähten. Die Reflexe mit den höchsten Intensitäten sind indiziert.

Die Ergebnisse der XRD-Analyse lassen erkennen, dass sich bei der Nanostruktur-Synthese zwei verschiedene Mischkristallphasen bilden. Die gleichzeitige Präsenz von verschobenen Nickel- und Cobalt-Reflexen deutet darauf hin, dass neben einer mit Nickel angereicherten Cobalt-Phase eine mit Cobalt angereicherte Nickel-Phase existiert.

4.1.2.2 Nickel-Eisen-Nanodrähte

Das Einbringen von Eisen in Nanodrähte erweist sich als deutlich schwieriger im Vergleich zu Nickel und Cobalt. Selbst die Lösbarkeit von Eisensulfat Heptahydrat in Wasser stellt sich als schwieriger im Vergleich zu den anderen beiden Salzen heraus. Allerdings fördert die Borsäure das schnellere Lösen des Eisensulfats in Wasser. Direkt nach der Auflösung hat der Elektrolyt einen pH-Wert von 4. Aufgrund der Vorversuche wird versucht den pH-Wert mit 1 M NaOH-Lösung auf 6 anzuheben, doch ab einem pH-Wert von 4,5 fallen direkt rostfarbene Partikel aus. Folglich werden Eisenlegierungen bei einem pH-Wert von 4 abgeschieden. Bei Konzentrationen über 0,15 M $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fällt Eisenhydroxid aus, sodass die maximale Eisen-Konzentration bei 0,15 M im Legierungselektrolyten liegt. Um die Drahtzusammensetzung analysieren zu können, werden Drähte aus den in Tabelle 4.2 angegebenen Elektrolyten mit einem Durchmesser von 150 nm abgeschieden.

Tabelle 4.2.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	$c(\text{Ni}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Borsäure}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Ni1	0,5	0,00	0,5
NiFe002	0,5	0,02	0,5
NiFe004	0,5	0,04	0,5
NiFe006	0,5	0,06	0,5
NiFe008	0,5	0,08	0,5
NiFe009	0,5	0,09	0,5
NiFe010	0,5	0,10	0,5
NiFe015	0,5	0,15	0,5
NiFe016	0,5	0,16	0,5
Fe1	0,0	0,50	0,5

Die synthetisierten Nanodrähte können anhand von REM-Aufnahmen optisch nicht unterschieden werden. Dazu sind in Abbildung 4.12 Drähte drei verschiedener Elektrolyte mit unterschiedlicher Zusammensetzung abgebildet (Ni, NiFe010 und Fe1). Die einzige Abweichung im Bezug auf das Aussehen der NiCo-Drähte sind die unterschiedlich ausfallenden Längen der Drähte. Das liegt daran, dass die gleichen Abbruchsbedingungen der Abscheidung wie für die NiCo-Proben verwendet werden (2,1 C). So laufen neben der Reduktion der Metallsalze noch weitere Nebenreaktionen während der Abscheidung ab, wie zum Beispiel Wasserstoffreduktion. Die dabei transferierten Ladungen werden mit in die errechnete Ladung von 2,1 C einbezogen. Im Fall von NiCo ist die Menge dieser Nebenreaktionen im Vergleich zu NiFe deutlich geringer und somit sind diese Drähte bei der gesetzten Ladung bereits vollständig durch das Templat gewachsen, während dies bei Eisen nicht ausreicht. Dementsprechend müssen die Abbruchsbedingungen neu eingestellt werden, damit bei NiFe-Nanodrähten die volle Drahtlänge von 30 μm erreicht wird. Abhängig von den Abbruchkriterien haben die NiFe-Nanodrähte mit einem Durchmesser von 150 nm ein Aspektverhältnis von 66:1 bis 200:1. Die abgeschiedenen Drähte sind sehr gut auf die Gold-Rückelektrode aufgewachsen und somit mechanisch gut verbunden, wie in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.12a)) zu sehen ist. Dennoch scheinen die längeren Drähte mechanisch nicht so stabil zu sein, denn es können vermehrt abgebrochene Drahtstümpfe beobachtet werden (Abbildung 4.12b) und c)).

Für die Ermittlung der Zusammensetzung der NiFe-Drähte werden EDX-Messungen durchgeführt. Wie bereits bei den NiCo-Drähten wird die Zusammensetzung über die Integrale der betreffenden K_α -Peaks ermittelt. Die Eisenkonzentration in den Drähten wird dabei gemäß Gleichung 4.2 bestimmt. Dabei entsprechen $A(\text{Fe}_{K\alpha})$ und $A(\text{Ni}_{K\alpha})$ den Flächen unter dem jeweiligen Peak. Die sich ergebende Zusammensetzung ist eine Mittelung aus mehreren stichprobenartigen Messungen verteilt über die jeweilige Probe.

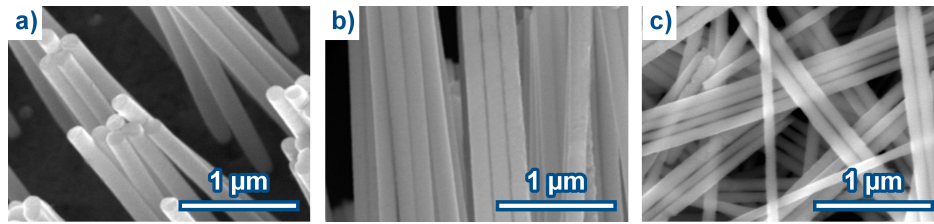


Abbildung 4.12.: REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Ni1-, b) NiFe010- und c) Fe1-Elektrolyten.

$$\text{at\%Fe} = \frac{A(\text{Fe}_{K\alpha})}{A(\text{Fe}_{K\alpha}) + A(\text{Ni}_{K\alpha})} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Auch bei dieser Legierung stimmt die Zusammensetzung der Legierung nicht mit der des Elektrolyten überein, dies liegt an der anormalen Codeposition für Legierungen. Eisen wird als unedleres Metall bevorzugt abgeschieden, folglich besteht eine Legierung aus dem Elektrolyten NiFe010 bereits aus 54 at% Fe und nur aus 46 at% Ni, obwohl der Elektrolyt deutlich mehr Nickelionen (83%) als Eisenionen (17%) enthält. Aus den Messdaten kann nun eine Abscheidetkalibrierungskurve erstellt werden (siehe Abbildung 4.13). Diese gibt an, welche Eisenionen-Konzentration im Elektrolyt zu welcher Legierungszusammensetzung führt. Wie zu erkennen ist, stellt sich auch hier kein linearer Verlauf ein. Bei geringen Eisen-Konzentrationen im Elektrolyten, bis maximal 20at% Fe, steigt der Eisenanteil in der Legierung linear mit der prozentualen Eisen-Konzentration im Elektrolyten an. Anschließend erhöht sich der Eisengehalt in der Legierung mit nur leicht ansteigender Eisen-Konzentration im Elektrolyten sprunghaft. So kann bei einer Konzentration von 24% Eisenionen im Elektrolyten schon ein Eisengehalt von 70 at% in der Legierung erreicht werden. Höhere Eisengehalte in der Legierung werden in dieser Arbeit nicht untersucht, da Legierungszusammensetzungen von ungefähr 50:50 und 30:70 (Ni:Fe) als Zielwerte für diese Arbeit gesetzt wurden.

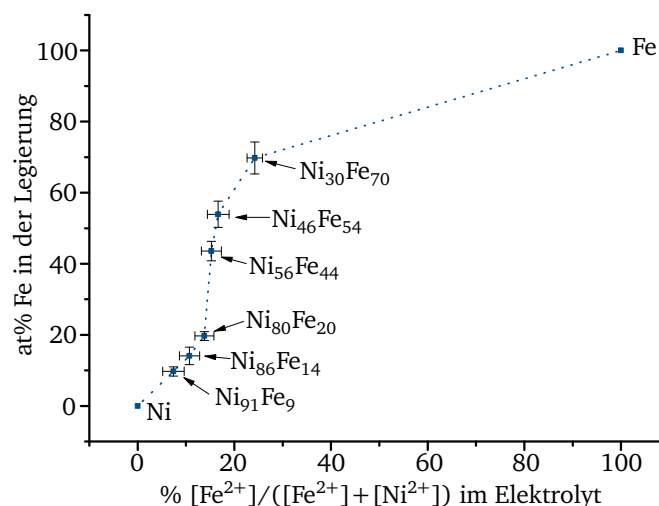


Abbildung 4.13.: Auftragung des Eisen-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Fe²⁺-Anteils im Elektrolyt. Aufgetragen sind je eine Messung am Anfang und am Ende der Struktur, sowie deren Mittelwert.

Durch die kristallographische Untersuchung mittels Röntgenbeugung (XRD) lässt sich zeigen, dass sich bei den untersuchten Proben nicht nur Mischkristallphasen bilden, so wie das bei dem NiCo-System der Fall ist. In Abbildung 4.14 sind die Detailaufnahmen der XRD Messung zweier Winkelbereiche zu sehen. Die Lage der Reflexe wird auf Basis der PDF2-Karten (Ni:4-850; Fe:6-696; FeNi₃:12-736 und Au:4-784) farblich gekennzeichnet. In Abbildung 4.14a) ist der Winkelbereich von 40° bis 46° dargestellt. Hier lässt sich eindeutig erkennen, dass es sich bei den reinen Metallnanoröhren um kristallines Nickel beziehungsweise kristallines Eisen ohne spezielle Texturierung handelt. Im Fall der beiden untersuchten Legierungsproben erscheint ein Reflex mit einem Maximum bei ungefähr 43,9°. Dieser kann der

FeNi₃ Awaruit-Phase zugeordnet werden. Bei der Probe mit höherem Eisengehalt entwickelt der Reflex eine Schulter zu höheren Winkeln. Diese spricht für eine eisenhaltige Zweitphase. Auch bei großen Winkeln (80° - 100°; siehe Abbildung 4.14b)) lässt sich für diese Probe beim Fe(211)-Reflex eine leichte Signalverstärkung erkennen.

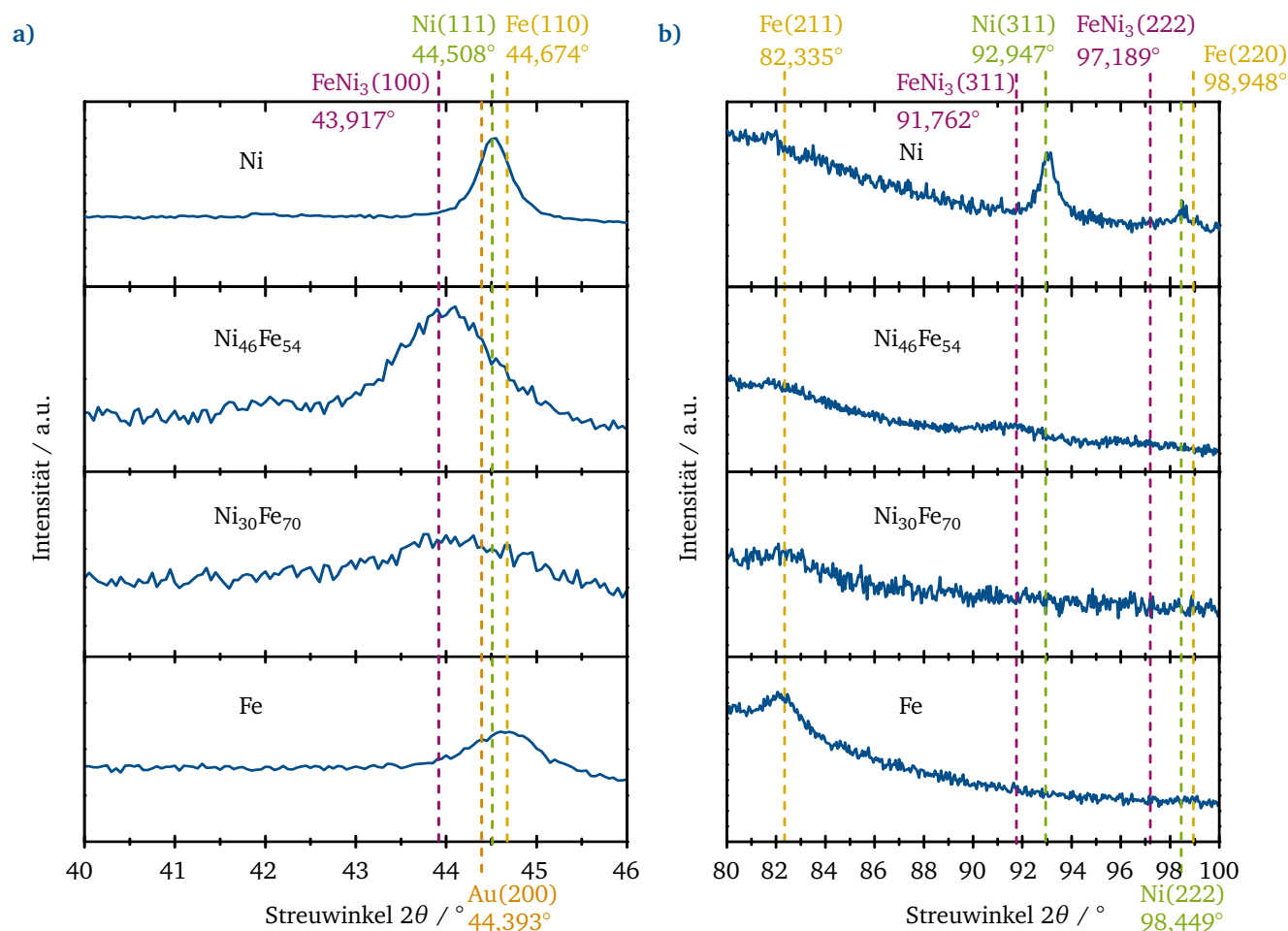


Abbildung 4.14.: XRD-Detaillenaufnahme der Winkelbereiche a) 40° - 46° und b) 90° - 100° von Ni-, NiFe- und Fe-Nanodrähten. Die Reflexe mit den höchsten Intensitäten sind indiziert.

4.1.2.3 Cobalt-Eisen-Nanodrähte

Das schwierige Stabilitätsverhalten der Elektrolyten bei der Synthese entspricht den Problemen bei der Herstellung der NiFe-Drähte. Eine Maximalkonzentration von 0,15 M Eisensulfat Heptahydrat im Legierungselektrolyten kann im System Co-Fe nicht überschritten werden. Folglich ist die Herstellung aller Zusammensetzungen nicht möglich. Damit die genauen Zusammensetzungen der Legierungen bestimmt werden können, werden Drähte (Durchmesser 150 nm) aus den in Tabelle 4.3 aufgeführten Elektrolyten hergestellt. Die Drähte unterschiedlicher Konzentrationen lassen sich auch hier optisch nicht unterscheiden. In Abbildung 4.15 sind drei unterschiedliche Proben exemplarisch mittels REM-Aufnahmen dargestellt. Auch bei dieser Legierung erreichen nicht allen Drähte die volle Länge, dies liegt an der gesetzten Abbruchbedingung von 2,1 C abgeschiedener Ladung. Die Länge variiert zwischen 30 µm und 20 µm. Die synthetisierten Drähte haben je nach Abscheidung ein Aspektverhältnis von 130:1 bis 200:1, was keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Drähte hat. Dementsprechend können längere Drähte durch längere Abscheidezeiten bei gleicher Zusammensetzung ohne Probleme synthetisiert werden.

Tabelle 4.3.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Elektrolyte basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	$c(\text{Co}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+}\text{-Ionen}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Borsäure}) / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Co1	0,5	0,00	0,5
CoFe002	0,5	0,02	0,5
CoFe004	0,5	0,04	0,5
CoFe006	0,5	0,06	0,5
CoFe008	0,5	0,08	0,5
CoFe010	0,5	0,10	0,5
CoFe015	0,5	0,15	0,5
Fe1	0,0	0,50	0,5

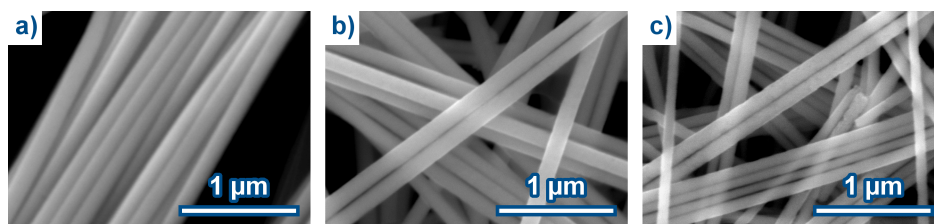


Abbildung 4.15.: REM-Aufnahmen von Nanodrähten hergestellt aus dem a) Co1-, b) CoFe01- und c) Fe1-Elektrolyten.

Die Zusammensetzung der Strukturen wird mittels EDX bestimmt, siehe Abbildung 4.16. Hierfür werden die Integrale unter den K_{α} -Peaks der beiden Metalle Co und Fe verglichen und mit Hilfe von Gleichung 4.3 die Fe-Konzentration bestimmt. $A(\text{Fe}_{K_{\alpha}})$ und $A(\text{Co}_{K_{\alpha}})$ entsprechen hierbei den jeweiligen Integralen unter den Peaks. Da allerdings der $\text{Fe}_{K_{\beta}}$ -Peak bei ähnlichen Energien wie der $\text{Co}_{K_{\alpha}}$ -Peak auftritt und die Intensitäten sich addieren, können diese Flächen nicht direkt ausgewertet und verwendet werden. Aufgrund der Bekanntheit der Verhältnisse zwischen dem K_{α} und K_{β} (4:1) ist es möglich, dennoch die Zusammensetzungen auszuwerten, in dem vom $\text{Co}_{K_{\alpha}}$ -Peak jeweils 25% der Fläche des $\text{Fe}_{K_{\alpha}}$ -Peaks abgezogen wird.

$$\text{at\%Fe} = \frac{A(\text{Fe}_{K_{\alpha}})}{A(\text{Fe}_{K_{\alpha}}) + A(\text{Co}_{K_{\alpha}})} \quad (4.3)$$

Durch die bereits erwähnte anormale Codeposition entspricht die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht der Zusammensetzung der Drähte. So werden zum Beispiel bei einer Abscheidung eines Elektrolyten mit 0,1 M Fe^{2+} -Ionen, was 16% der gesamten Metallionenkonzentration entspricht, Drähte mit einer Zusammensetzung von $\text{Co}_{79}\text{Fe}_{21}$ erhalten. Eine Kalibrierungskurve für den Zusammenhang zwischen Eisen-Konzentration im Elektrolyten und in der abgeschiedenen Struktur kann mit Hilfe der Messergebnisse erstellt werden, siehe Abbildung 4.17. Um Strukturen mit höherem Eisengehalt herzustellen, ist es notwendig, die Elektrolyte anders zusammenzusetzen, sodass die Gesamtmallionenkonzentration nicht über einen Wert von 0,7 M steigt.

Das Auftreten von Mischkristallen wird erneut durch XRD-Messungen überprüft. Ausschnitte aus den gemessenen Diffraktogrammen sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Die genaue Auswertung der erhaltenen Daten unterliegt allerdings einigen Fehlern, wie zum Beispiel der Überlagerung der Materialreflexe mit den Goldreflexen der Rückelektrode. Außerdem sind die Intensitäten der einzelnen Reflexe nicht sehr hoch und deshalb schwierig vom Untergrund zu unterscheiden. Für die Zuordnung der Reflexe werden als Referenzen die PDF2-Karten von Co (hex.: 5-727 und kubisch (kub.): 15-806), $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ (48-1818) und Au (4-784) verwendet und die Positionen in Abbildung 4.18 farblich markiert. Während die Cobalt-Nanodrähte aus hexagonalem Cobalt bestehen, handelt es sich bei einer Legierung aus $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ um hauptsächlich kub. Cobalt, dessen Reflexe aufgrund einer Mischkristallbildung leicht verschoben

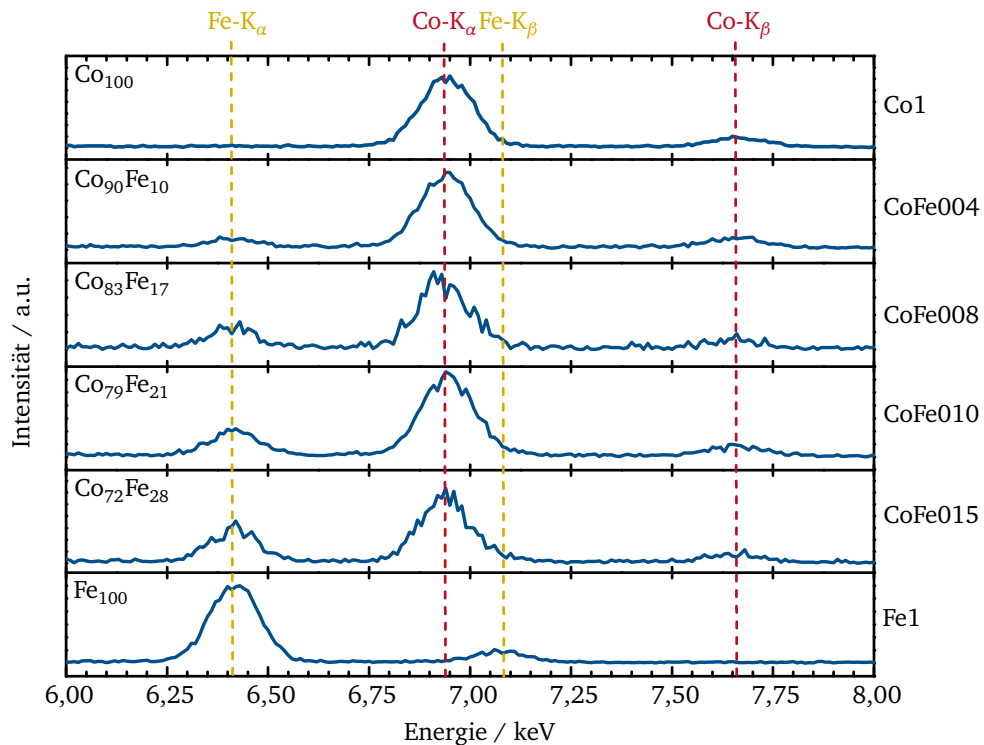


Abbildung 4.16.: EDX Detailaufnahme der Umgebung der Cobalt- und Eisen $_{K\alpha}$ -Peaks. Die Zusammensetzung der Strukturen wird aus dem Verhältnis der Flächen unterhalb der K_{α} -Signale berechnet.

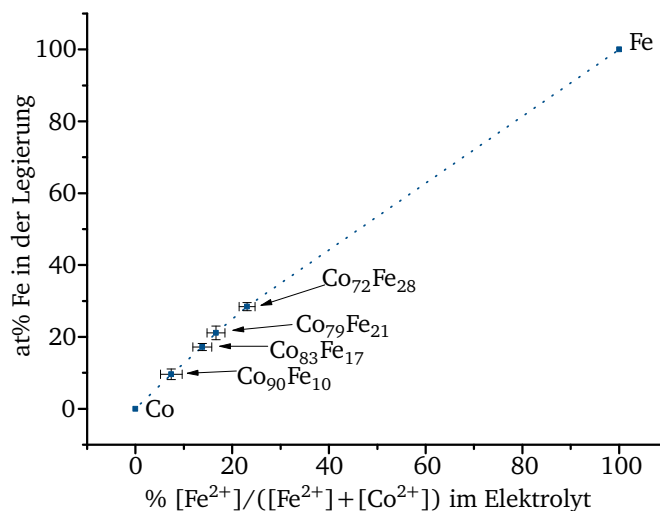


Abbildung 4.17.: Auftragung des Eisen-Gehalts der abgeschiedenen Legierung in Abhängigkeit des Fe^{2+} -Anteils im Elektrolyt.

sind. Bei höheren Eisen-Konzentrationen in der Legierung kommt es zur Ausbildung definierter CoFe-Phasen. So werden für die Probe der Zusammensetzung $\text{Co}_{79}\text{Fe}_{21}$ breite Reflexe der $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ -Phase gemessen, welche eine kubische Kristallstruktur aufweist. Die Zusammensetzung der Probe stimmt in diesem Fall nicht mit der Stöchiometrie der Phase überein. Dies ist auf das lokal gemittelte Messverfahren durch die EDX-Analyse zurückzuführen. Da keine Apparaturen für die genauere Messung der Zusammensetzung zur Verfügung stehen, werden die EDX Ergebnisse unter Vorbehalt weiter verwendet.

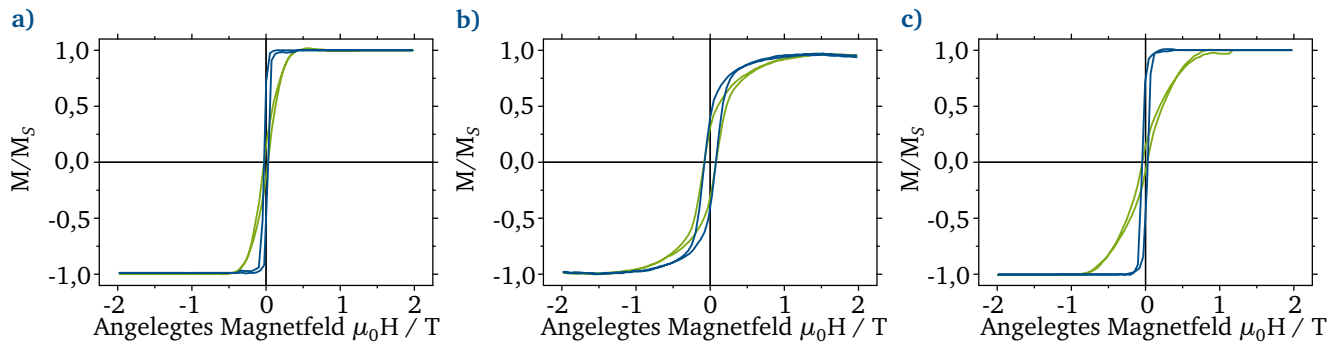


Abbildung 4.19.: Auftragung der Magnetisierung normiert auf die Sättigungsmagnetisierung über das angelegte Magnetfeld für a) Ni-, b) Co- und c) Fe-Nanodrähte. Es wird jeweils die Magnetisierung parallel (blau) und senkrecht (grün) zur Drahtachse vermessen.

Tabelle 4.4.: Magnetische Kennwerte von Ni-, Co- und Fe-Nanodrähten.

Material	M_S / T	H_C / T		M_R / M_S	
			⊥		⊥
Ni-Nanodrähte	0,18	0,03	0,03	0,55	0,14
Co-Nanodrähte	0,29	0,08	0,08	0,40	0,31
Fe-Nanodrähte	0,11	0,03	0,02	0,59	0,11

Die Sättigungsmagnetisierung sollte ein intrinsischer Kennwert des Materials sein und nicht von der Geometrie der Struktur beeinflusst werden. Da bei der Bestimmung des magnetischen Volumens Ungenauigkeiten durch die Fluenz und das Vermessen entstehen, ist eine Normierung auf dieses ungenau bis schwer möglich. Um die Werte dennoch vergleichbar zu machen, werden im Folgenden die magnetischen Kennwerte für die Nanodrahtensembles immer auf ihre Sättigungsmagnetisierung normiert angegeben. Aufgrund der Messung parallel (Abbildung 4.19 blaue Kurven) und senkrecht (Abbildung 4.19 grüne Kurven) zur Drahtachse lässt sich zeigen, dass das magnetische Verhalten der Drähte richtungsabhängig ist. Dies ist daran zu erkennen, dass die grüne und die blaue Kurve nicht aufeinander liegen. Je weiter diese voneinander abweichen, desto stärker ist die Anisotropie.

Da sowohl Ni als auch Fe in einer fcc und einer kubisch raumzentrierten (bcc) Kristallstruktur angeordnet sind, existiert nahezu keine magnetokristalline Anisotropie für diese Metalle. Somit entsteht das anisotrope Verhalten der Strukturen allein auf Basis der Formanisotropie. Cobalt hingegen kristallisiert normalerweise in der hexagonalen Kristallstruktur und hat dadurch eine starke magnetokristalline Anisotropie entlang der kristallographischen c-Achse. Trotzdem zeigt in dem vorliegenden Fall Cobalt das geringste anisotrope Verhalten. Hierbei ist zu vermuten, dass sich je nach Anordnung der Kristallite im Nanodraht die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie gegenseitig abschwächen. Trotz allem zeigt Cobalt im Vergleich zu Nickel und Eisen auch in dieser ungünstigen Anordnung noch das höchste Koerzitivfeld mit 0,08 T.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der drei Metalle bieten die Chance, dass durch gezielte Kombination Nanodrähte mit verbesserten magnetischen Eigenschaften synthetisiert werden können, z.B. verstärkt rechteckige Hysteresekurven. Hierfür wird ein Optimum aus hoher remanenter Magnetisierung bei gleichzeitig hohem Koerzitivfeld benötigt. Da Cobalt in dem Einzeltest das höchste Koerzitivfeld aufweist und gleichzeitig interessant wegen seiner intrinsischen Anisotropie ist, wird auf die Cobalt beinhaltenden Systeme ein besonderes Augenmerk gelegt. Hierzu wird in einem ersten Test im System NiCo der Cobalt-Gehalt variiert und die magnetischen Eigenschaften ermittelt. Der Verlauf der Sättigungsmagnetisierung, sowie der remanenten Magnetisierung in Abhängigkeit des Cobaltgehalts ist in Abbildung 4.20a) gezeigt, während Abbildung 4.20b) den Verlauf der Koerzitivfeldstärke darstellt.

Zu erkennen ist eine Steigerung der Sättigungsmagnetisierung mit steigendem Cobaltgehalt in der Legierung. Bei einem Cobaltgehalt von 83% in der Legierung zeigt sich die maximal gemessene Sättigungsmagnetisierung. Aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten besteht die Möglichkeit, dass zwischen 30 at% und 80 at% Co noch höhere Werte

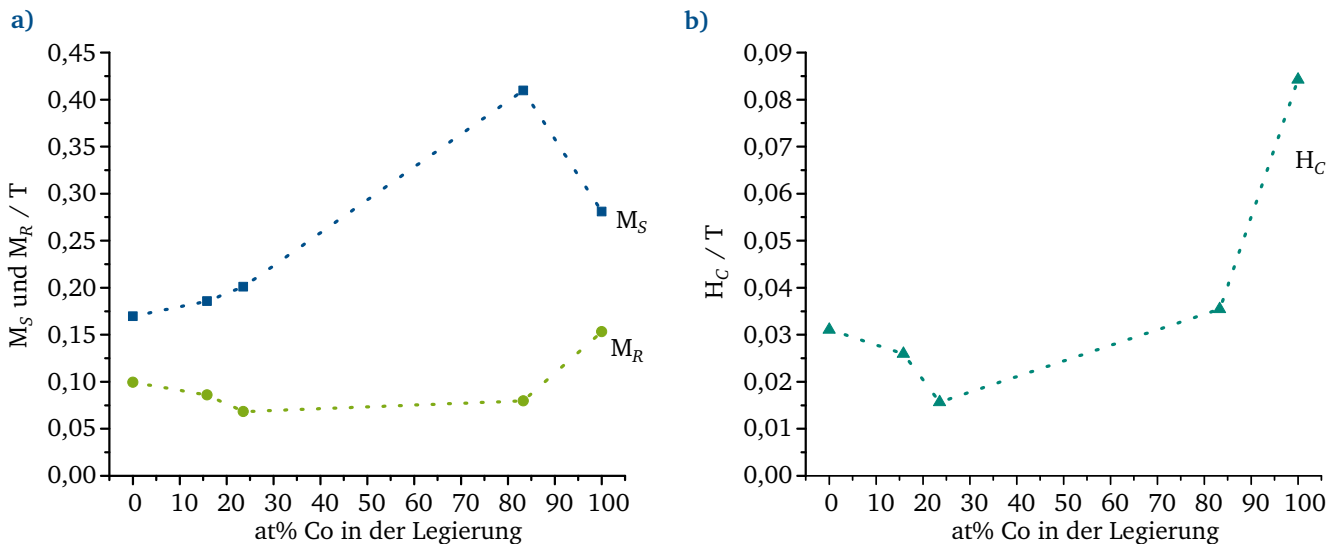


Abbildung 4.20.: Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Drahtachse über den Cobaltgehalt in NiCo-Legierungs-Nanodrähten a) M_S und M_R und b) H_C .

auftreten. Nach dem Durchlaufen des Maximums nimmt die Sättigungsmagnetisierung bis zu dem Wert für reines Cobalt ab. Das Verhältnis der remanenten Magnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung ist für reines Nickel am besten, mit steigendem Cobaltgehalt wird dieses immer schlechter und erreicht im Bereich der maximalen Sättigungsmagnetisierung ein Verhältnis von 50%. Auch die Koerzitivfeldstärke verbessert sich im Vergleich zu reinem Co nicht und so können geringe Mengen an Nickel in der Legierung die Koerzitivfeldstärke stark senken. Umgekehrt verschlechtert sich auch die Koerzitivfeldstärke von Nickel bei Zugabe von kleinen Cobaltgehalten. Im Vergleich zu reinen Co-Nanodrähten führen NiCo-Legierungen zu keinem verbesserten Ergebnis im Bezug auf eine rechteckige Hysteresekurve.

Die Legierungsexperimente mit Eisen und Cobalt weisen Schwierigkeiten bei der Stabilität der Abscheidungslösung auf, daher können nur wenige Strukturen magnetisch vermessen werden. Die remanente Magnetisierung, die Sättigungsmagnetisierung, sowie die Koerzitivfeldstärke sind, wie in Abbildung 4.21 gezeigt, über den Eisengehalt aufgetragen. Hierbei werden jeweils die Werte der Hysterese entlang der Drahtachse verwendet.

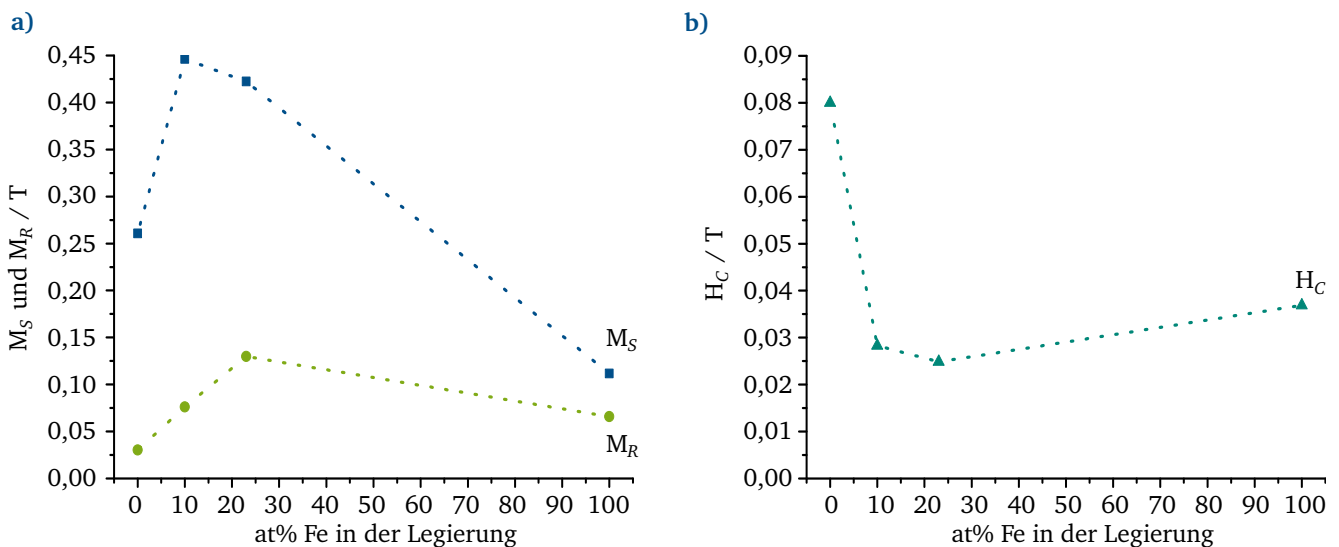


Abbildung 4.21.: Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Drahtachse über den Eisengehalt in CoFe-Legierungs-Nanodrähten a) M_S und M_R und b) H_C .

Auffällig ist, dass die Sättigungsmagnetisierung ausgehend von den Werten von reinen Cobalt-Drähten erst deutlich ansteigt, dann aber bei größer werdendem Eisengehalt wieder stark abnimmt. Der maximal gemessene Wert liegt bei 10 at% Eisen (siehe Abbildung 4.21a)). Im messbaren Bereich steigt die remanente Magnetisierung bis zu einem Eisengehalt von 23 at% und fällt danach ab. Jedoch liegen keine Werte zwischen diesem und reinen Eisen-Strukturen vor, deshalb kann über diesen Bereich keine Aussage gemacht werden. Die höchste Remanenz im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung besitzen die Eisendrähte. Der Verlauf der Koerzitivfeldstärke zeigt (Abbildung 4.21b)), dass Fremdatome in den Cobalt-Strukturen die Koerzitivfeldstärke drastisch senken. Um eine weite Hysterese zu erhalten, scheint es daher bei diesen Strukturdurchmessern notwendig zu sein, möglichst reines Cobalt zu verwenden. Selbst mit der ungünstigen Kristallitanordnung ist die Koerzitivfeldstärke deutlich größer als für alle anderen Materialien. Jedoch zeichnet sich Cobalt durch eine geringe Remanenz aus. Diese kann durch die Beimischung von z.B. Eisen verbessert werden, was aber negative Einflüsse auf das Koerzitivfeld hat. Daher werden weitere Parameter identifiziert, die einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben und am Beispiel von reinem Cobalt getestet.

Das System NiFe zeigt in ersten Untersuchungen keine interessanten magnetischen Eigenschaften. Dies ist durch die Abwesenheit von Cobalt zu begründen, deshalb wird es an dieser Stelle nicht näher betrachtet.

4.1.4 Einfluss der Flächendichte auf die magnetischen Eigenschaften

In dieser Arbeit werden zur Vermessung der magnetischen Eigenschaften Nanodrahtarrays und keine einzelnen Drähte verwendet. Daher sind die magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Flächendichte der Strukturen zu untersuchen, um eine gegenseitige Beeinflussung auszuschließen. Die durch die Magnetisierung entstehenden Streufelder der Drähte können sich gegenseitig beeinflussen und somit die Gesamtmagnetisierung verändern. Mit Hilfe von ionenspurgeätzten Polymertemplaten ist es möglich, über die Fluenz, die die Anzahl der Ionen pro cm^2 angibt, die Porenflächendichte bzw. den mittleren Drahtabstand zu beeinflussen. Da über den Bestrahlungsprozess nur eine stochastische Flächendichte erzielt werden kann, ist kein fester Mindestabstand einstellbar. In Abbildung 4.22 sind REM-Aufnahmen der verwendeten Template gezeigt. Hierbei handelt es sich laut Bestrahlungsprotokoll um Fluenzen von $5 \cdot 10^7$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{10}$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$. Wie schon erklärt, sind die Spuren stochastisch über die Fläche verteilt und die Dichte sowie die Wahrscheinlichkeit für Spurüberlappungen nimmt mit steigender Fluenz zu. Vor allem bei hohen Fluenzen lässt sich erkennen, dass einige Poren sich aus mehreren Schadenspuren aufbauen.

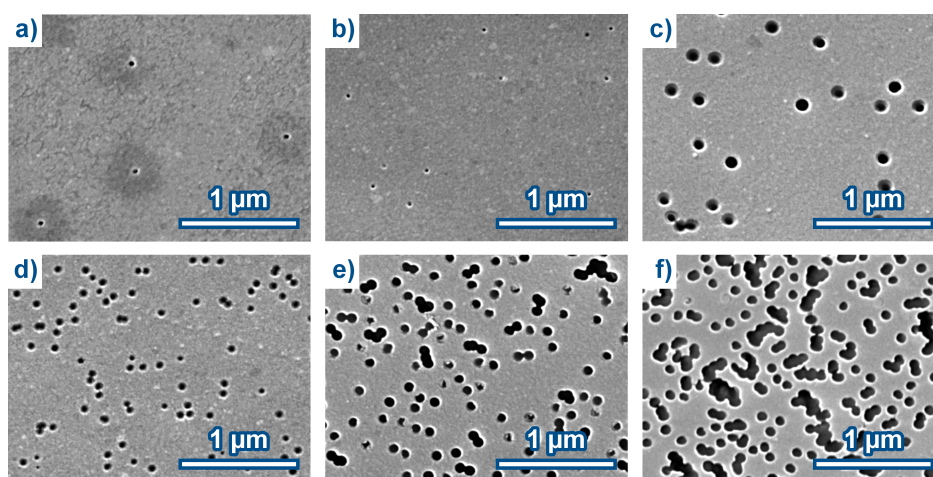


Abbildung 4.22.: REM-Aufnahmen der für die Flächendichtevaryation verwendeten Template. a) Fluenz von $5 \cdot 10^7$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$, b) $1 \cdot 10^8$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$, c) $5 \cdot 10^8$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$, d) $1 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$, e) $5 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ und f) $1 \cdot 10^{10}$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$.

In Abbildung 4.22 sind auch unterschiedliche Durchmesser der Nanokanäle trotz gleicher Ätzbedingung (6 M NaOH bei 50 °C für 5 min) zu erkennen. Dies ist auf die unterschiedliche Lagerzeit der verwendeten Template zurückzuführen. Diese Abweichungen können durch Nachätzen der älteren Template ausgeglichen werden.

Mit Hilfe der Abbildung 4.22 lässt sich auch ein mittlerer Porenabstand (\bar{d}) ermitteln, dieser wird nach Gleichung 4.4 aus den gemessenen Abständen (x_i) berechnet.

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{mit } n=15 \quad (4.4)$$

Die Ergebnisse der genauen Templatuntersuchung sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Daraus lässt sich erkennen, dass der Porenabstand mit steigender Fluenz abnimmt.

Tabelle 4.5.: Zusammenfassung der Templatkennwerte für die Flächendichte Variation von Nanodrähten.

Templat	Angegebene Fluenz / Ionen · cm ⁻²	Porendurchmesser / nm	Mittlerer Porenabstand (\bar{d}) / nm
1	$5 \cdot 10^7$	35,94	531,55
2	$1 \cdot 10^8$	20,62	410,01
3	$5 \cdot 10^8$	88,81	329,26
4	$1 \cdot 10^9$	49,04	147,76
5	$5 \cdot 10^9$	73,34	139,51
6	$1 \cdot 10^{10}$	80,25	108,92

Um den Einfluss der Flächendichte auf die magnetischen Eigenschaften der Nanodrahtarrays bestimmen zu können, werden in den beschriebenen Templates Co-Nanodrähte abgeschieden. Anhand der Abscheidungskurven (Abbildung 4.23) ist klar zu erkennen, dass für die Füllung der Template mit höherer Fluenz mehr Zeit und eine höhere Ladung benötigt wird. Durch die Abscheidung von mehr Material liegt auch ein größeres magnetisches Volumen vor. Der Anstieg des Abscheidestroms lässt sich durch die größere zugängliche Elektrodenfläche aufgrund der höheren Porenanzahl pro Fläche erklären. Die abzuscheidende Ladung nimmt entsprechend mit der Fluenz zu.

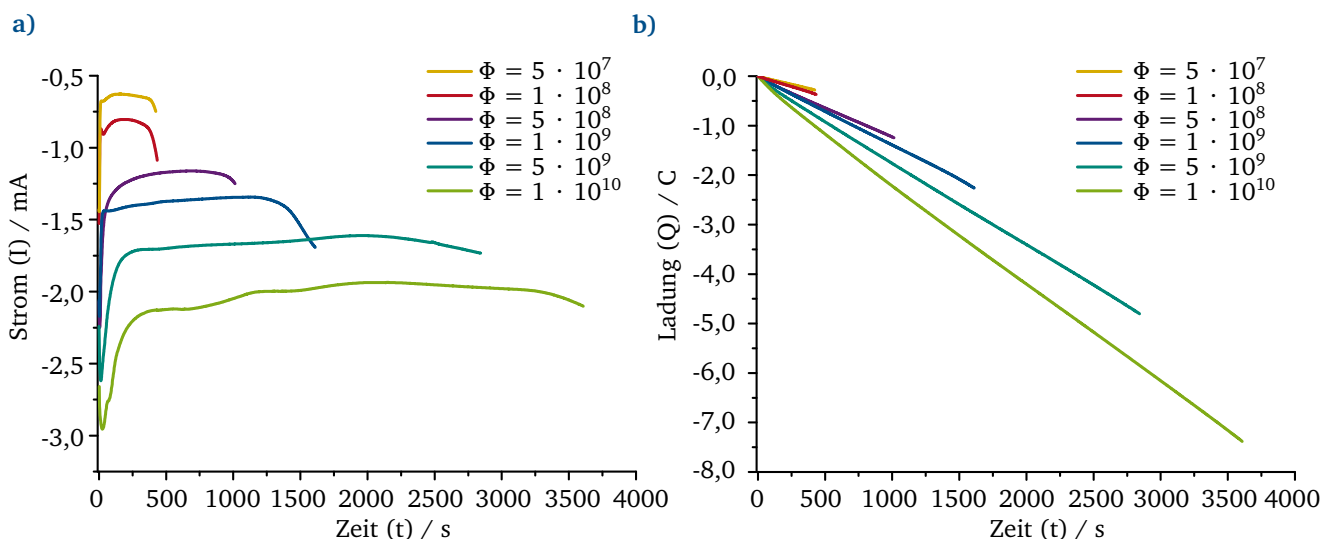


Abbildung 4.23.: Auftragung der zeitlichen Verläufe von a) Strom und b) Ladung, während der Abscheidung von Co-Nanodrähten in Template mit unterschiedlicher Fluenz ($5 \cdot 10^7$ Ionen · cm⁻², $1 \cdot 10^8$ Ionen · cm⁻², $5 \cdot 10^8$ Ionen · cm⁻², $1 \cdot 10^9$ Ionen · cm⁻², $5 \cdot 10^9$ Ionen · cm⁻² und $1 \cdot 10^{10}$ Ionen · cm⁻²) bei einer Abscheidungs-temperatur von 25 °C und einem Abscheidungspotential von -1,1 V vs. Ag|AgCl-Elektrode.

Die genauen Abmessungen der Drähte werden mit Hilfe von REM-Aufnahmen ermittelt, sodass anschließend ein effektives magnetisches Volumen abgeschätzt werden kann. Hierfür wird angenommen, dass jeder Draht im magnetisch zu vermessenden Nanodrahtarray einzeln vorliegt und keine Überlappungen vorhanden sind. Zusätzlich wird angenommen, dass jeder Draht eine perfekt zylindrische Form hat. Diese Vereinfachung ist für eine qualitative Schätzung des magnetischen Volumens ausreichend. Über den gemessenen Durchmesser (d) und die gemessene Länge (l) der Drähte kann mittels Gleichung 4.5 das magnetische Volumen eines Drahtes (V_{Draht}) errechnet werden.

$$V_{\text{Draht}} = \pi \frac{d^2}{4} l \quad (4.5)$$

Anschließend ist es möglich, über die Fluenz (Φ), bzw. die Strukturflächendichte, sowie die geometrische Größe der Probenfläche (A_{Probe}), welche für die magnetischen Messung verwendet werden, das effektive magnetische Volumen ($V_{\text{eff. mag.}}$) genähert auszurechnen (Gleichung 4.6). Diese Aussage gilt nur unter den oben gemachten Näherungen und kann nur qualitativ genutzt werden. Die errechneten Werte sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

$$V_{\text{eff. mag.}} = \Phi \cdot A_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Draht}} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.6.: Zusammenfassung der Strukturkennwerte für die Flächendichte Variation der Co-Nanodrähte.

Fluenz (Φ) / Ionen cm^{-2}	Drahtdurch- messer (d) / nm	Drahtlänge (l) / μm	Drahtvolumen (V_{Draht}) / 10^{-13} cm^3	Probenfläche (A_{Probe}) / cm^2	effektives magne- tisches Volumen ($V_{\text{eff. mag.}}$) / 10^{-6} cm^3
$5 \cdot 10^7$	139,13	30	4,56	0,16	3,65
$1 \cdot 10^8$	102,50	22	1,82	0,18	3,28
$5 \cdot 10^8$	113,04	20	2,01	0,16	16,08
$1 \cdot 10^9$	112,77	24	2,40	0,17	40,81
$5 \cdot 10^9$	92,61	20	1,35	0,15	101,25
$1 \cdot 10^{10}$	112,25	16	1,58	0,13	205,42

Wie schon anhand der Abscheidungskurven gezeigt, nimmt das magnetische Volumen bei höheren Fluenzen deutlich zu. Dies muss auch bei den magnetischen Messungen berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Flächendichte werden VSM-Messungen durchgeführt, bei denen die Proben einem magnetischen Moment von -2 T bis 2 T ausgesetzt sind. Die Hysteresekurven werden sowohl parallel als auch senkrecht zur Drahtachse gemessen, damit das Maß der Anisotropie ermittelt werden kann. Die gemessenen Sättigungsmagnetisierungen steigen mit der Fluenz deutlich an. Bei der Probe mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^8$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ wird eine Sättigungsmagnetisierung von 0,0085 emu gemessen, während eine Probe mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ einen Wert von 0,0488 emu aufweist. Dies ist vor allem durch das deutlich zunehmende magnetische Volumen der Proben mit höheren Fluenzen begründet. Da die Näherung der Volumenberechnung zu viele Fehler beinhaltet, können die magnetischen Messwerte nicht auf das magnetische Volumen normiert werden. Deshalb werden sie auf die Sättigungsmagnetisierung der jeweiligen Messung normiert. So lassen sich die Hystereseverläufe qualitativ miteinander vergleichen. Die Hysteresekurven, die in Abbildung 4.24a) bis e) abgebildet sind, gehören zu den Fluenzen $5 \cdot 10^7$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ bis $5 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$.

Für den Fluenzbereich bis $1 \cdot 10^9$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ verändern sich die Hystereseverläufe nur minimal. Die Veränderungen der einzelnen Werte können mit den leicht unterschiedlichen Abmessungen der einzelnen Drähte zusammenhängen. Vor allem scheint der Durchmesser von besonderer Bedeutung für die Koerzitivfeldstärke zu sein. So hat beispielsweise die Probe bei einer Fluenz von $1 \cdot 10^8$ Ionen $\cdot \text{cm}^{-2}$ mit einem kleinen Durchmesser (102,5 nm) das höchste Koerzitivfeld. Dieser Einfluss wird in einem späteren Abschnitt (Abschnitt 4.1.5) noch einmal gesondert betrachtet. Diese ersten vier

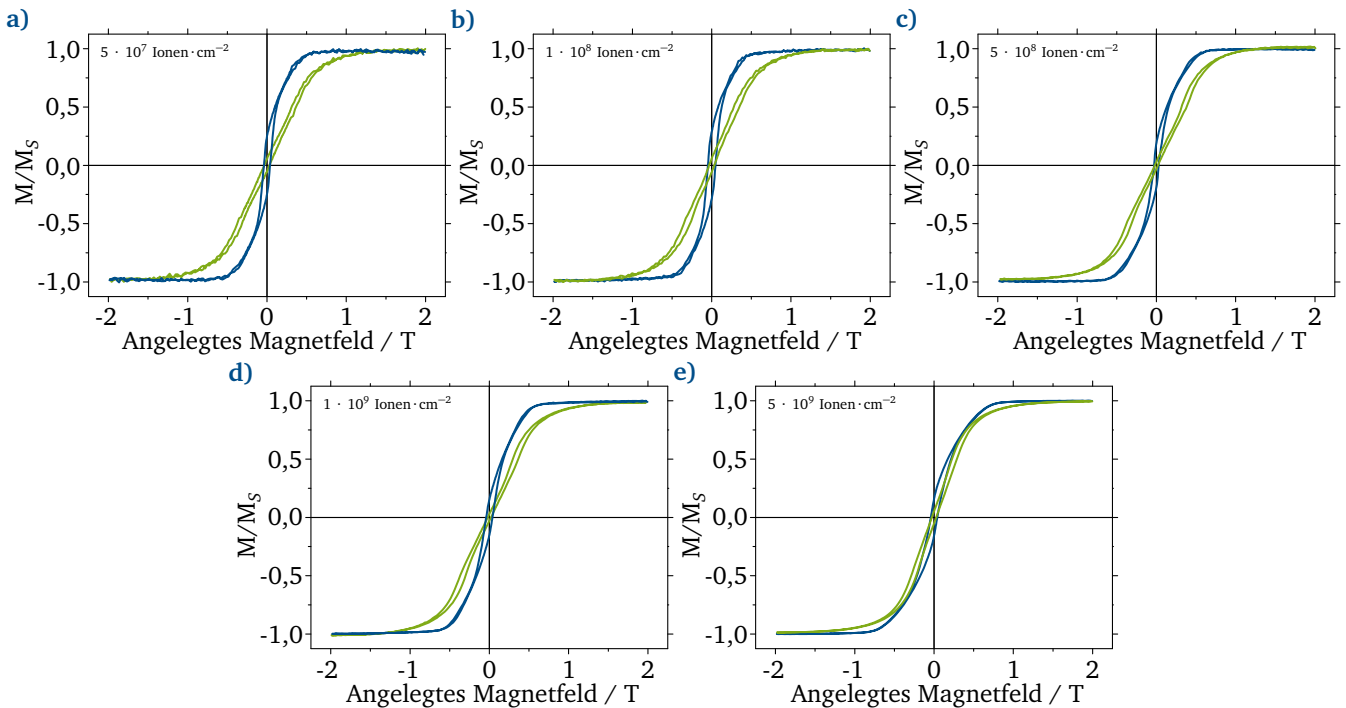


Abbildung 4.24.: Auftragung des Verlaufes der magnetischen Hysteresekurven von Co-Nanodrahtarrays mit unterschiedlicher Flächendichte und in Abhängigkeit zur Messrichtung (blauer Kurvenverlauf: Parallel zur Drahtachse; grün: Senkrecht zur Drahtachse). ($5 \cdot 10^7$ Ionen·cm⁻², $1 \cdot 10^8$ Ionen·cm⁻², $5 \cdot 10^8$ Ionen·cm⁻², $1 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² und $5 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻²).

Messungen zeigen einen deutlichen Unterschied in den Messwerten in Abhängigkeit der Messrichtung. Wird parallel zur Drahtachse gemessen (blaue Kurven), ergibt sich eine einigermaßen aufrechte Hysterese, während senkrecht zur Drahtachse (grüne Kurven) eine gekippte Hysterese vorliegt. Dies spricht für eine ausgeprägte Anisotropie im vorliegenden Material, was aufgrund der einzelnen Strukturen auch zu erwarten ist.

Erreicht die Fluenz allerdings den Wert von $5 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² verändert sich dieses Verhalten und die Richtungsabhängigkeit der Messergebnisse geht verloren. Da die Ergebnisse der parallelen und der senkrechten Messung aufeinander fallen (siehe Abbildung 4.24e)), lässt sich dieser Zusammenhang bestätigen. Dies ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass hier durch die Überlappungen der Strukturen sehr viele größere und verwachsene Nanodrahtblöcke entstehen, deren Magnetisierung sich entlang der Struktur nicht deutlich anders verhält als quer dazu. Zusätzlich nimmt der mittlere Drahtabstand ab und es kann zu magnetischen Interaktionen zwischen den einzelnen Drähten kommen. So können die Streufelder einzelner Drähte ein antiparalleles Verhalten von zwei benachbarten Drähten durch magnetische Kopplung hervorrufen.

Um ein möglichst hohes magnetisches Volumen bei gleichzeitig optimalem Abstand zwischen den Drähten zu erhalten, sind Template mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² zu verwenden. Dieser Grenzwert ist unter anderem von der Dicke der Drähte abhängig. Der Zusammenhang des Grenzwertes mit der Fluenz und dem Drahtdurchmesser ist in Abbildung 4.25 schematisch gezeigt.

So kann für einen festen Porendurchmesser bei steigender Fluenz ein linear steigender Flächenanteil der Poren am gesamten Templat festgestellt werden. Ab einer bestimmten Fluenz kommt es statistisch vermehrt zu Strukturüberlappungen und der Flächenanteil steigt nun degressiv konvergent gegen 1. Dieser Übergang scheint im Fall von ungefähr 100 nm dicken Drähten im Fluenzbereich zwischen $1 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² und $5 \cdot 10^9$ Ionen·cm⁻² erreicht zu sein (vergleiche Abbildung 4.25 blaue Kurve). Bei dickeren Drähten verschiebt sich das Ende des linearen Bereichs zu kleineren Fluenzen, während es sich für dünnere Drähte zu höheren Fluenzen bewegt (siehe Abbildung 4.25).

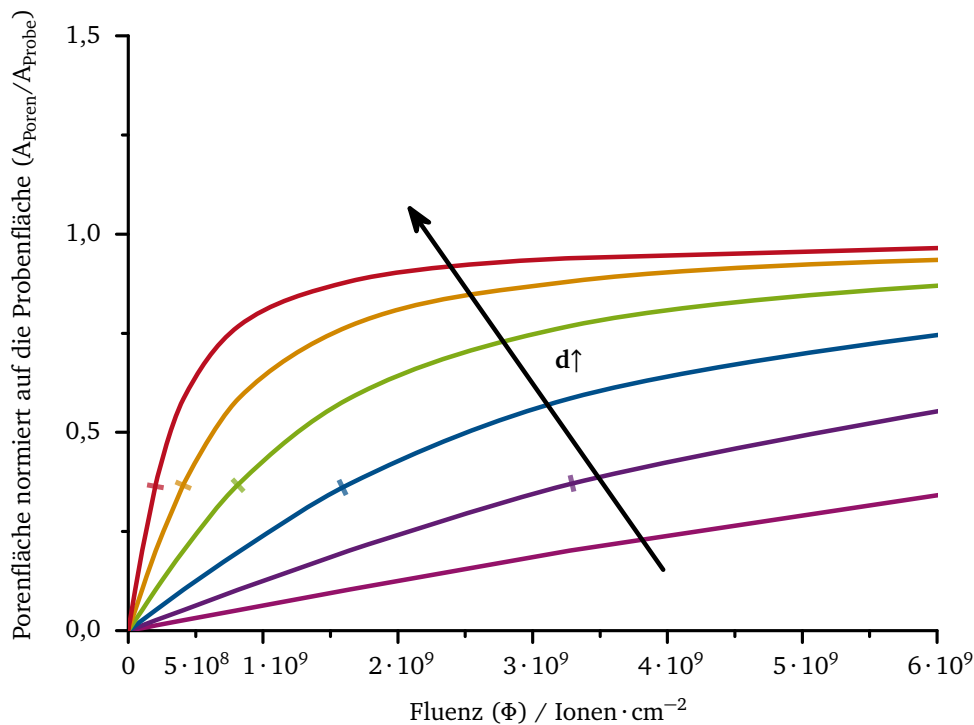


Abbildung 4.25.: Schematische Auftragung der Porenfläche normiert auf die gesamte Probenfläche über die Fluenz in Abhängigkeit des Porendurchmessers und unter Berücksichtigung der stochastischen Verteilung der Poren. Die farblich angepassten Querbalken symbolisieren das Ende des jeweiligen linearen Bereichs.

4.1.5 Einfluss des Drahtdurchmessers auf die magnetischen Eigenschaften

Der Drahtdurchmesser hat, wie bereits in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, einen wichtigen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Nanodrähten. Vorrangig wird durch ihn das Aspektverhältnis der Drähte eingestellt. Um diesen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, werden Nanodrähte zweier unterschiedlicher Dicken mit einem dünnen Film (2D Objekt) ^[189] verglichen. Alle drei Strukturen haben eine Zusammensetzung von $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$. Der dünne Film hat eine Dicke von 2 μm und zeigt ein weichmagnetisches Verhalten; die dazugehörige Hysteresekurve ist in Abbildung 4.26a) gezeigt. Auch hier werden die magnetischen Messwerte parallel und senkrecht zur Struktur gemessen. Zur besseren Ansicht ist der Bereich von ± 10 mT vergrößert dargestellt.

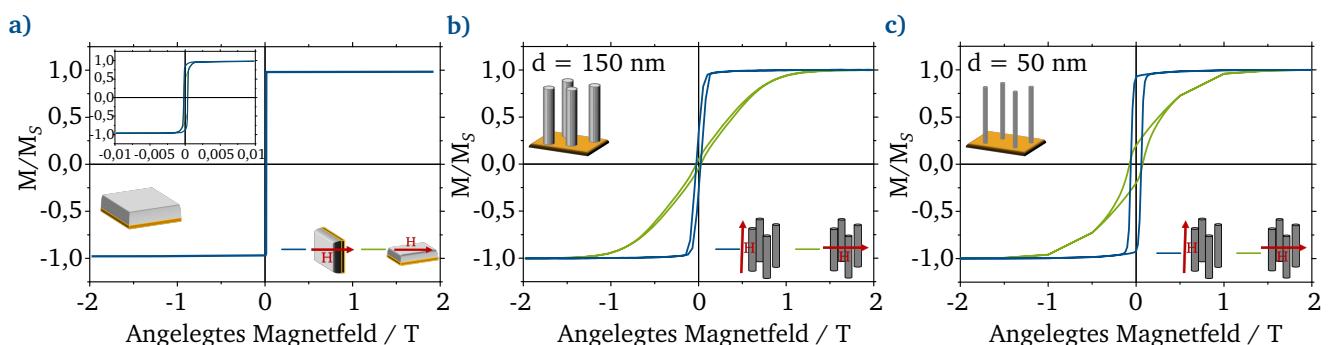


Abbildung 4.26.: Auftragung der Hysteresekurven verschiedener $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ -Strukturen; a) eines dünnen Films, b) eines Nanodrahtarrays mit einem Drahtdurchmesser von 150 nm sowie c) eines Nanodrahtarrays mit einem Drahtdurchmesser von 50 nm. Es werden jeweils zwei Messungen durchgeführt: Parallel (blau) und senkrecht (grün) bzw. aus der Ebene hinaus (blau) und in der Ebene (grün). Das Inset in a) soll den Magnetfeldbereich um ± 10 mT besser auflösen.

Die NiFe-Nanodrähte haben alle eine Länge von 30 μm . Die dickeren Drähte haben einen Durchmesser von 150 nm und die dazugehörige Hysterese ist in Abbildung 4.26b) dargestellt. Die magnetische Charakterisierung zeigt, dass die Drähte im Vergleich zur Schicht eine starke magnetische Anisotropie ausbilden. Zusätzlich ist eine um den Faktor 32 gesteigerte Koerzitivfeldstärke auf 0,02 T festzustellen. Gleichzeitig fällt die Remanenz auf einen Wert von $0,31 \cdot M_S$ ab. Im Fall der dünneren Drähte mit einem Durchmesser von 50 nm steigen das Koerzitivfeld und auch die Remanenz stark an. Auch hier kann eine stark anisotropes Verhalten beobachtet werden. Während das Anisotropiefeld H_{ani} im Fall der 150 nm dicken Drähte noch 1,4 T beträgt, ist es bei den 50 nm dicken Drähten schon 1,5 T groß. Alle Messwerte dieser drei Proben sind nochmals in Tabelle 4.7 zusammengetragen.

Tabelle 4.7.: Zusammenfassung der Kennwerte für die Strukturgrößenvariation der drei NiFe-Strukturen in paralleler Messrichtung.

Probe	H_C / T	M_R / M_S	$H_{\text{ani}} / \text{T}$
Dünne Schicht	0,0006	0,860	0,003
Nanodrähte d=150 nm	0,0200	0,031	1,400
Nanodrähte d=50 nm	0,1000	0,920	1,500

Mit Hilfe dieser Ergebnisse lässt sich eindeutig zeigen, dass eindimensionale Strukturen für die Anwendung als hart-magnetische Materialien von größerem Nutzen sind, als zweidimensionale Strukturen. Die starke Anisotropie der eindimensionalen Strukturen führt zu interessanten Veränderungen der magnetischen Eigenschaften bei gleicher Materialzusammensetzung. Vor allem scheint das Aspektverhältnis und somit der Drahtdurchmesser von besonders großer Bedeutung zu sein. Da es sich bei diesen Proben um Legierungen handelt, bei denen Rückschlüsse auf die Kristallstruktur nicht eindeutig gezogen werden können, wird die Durchmesservariation nochmal am Beispiel von Co-Nanodrähten durchgeführt.

Hierfür werden Template aus einer Charge mit gleicher Fluenz verwendet und mit drei unterschiedlichen Zeiten geätzt (4 min, 5 min und 6 min). Die potentiostatische Abscheidung der Cobaltdrähte wird mit einem pH 6-Elektrolyten durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, führt eine größere freie Elektrodenfläche und somit größere Porendurchmesser zu höheren Abscheideströmen und -zeiten (siehe Abbildung 4.27).

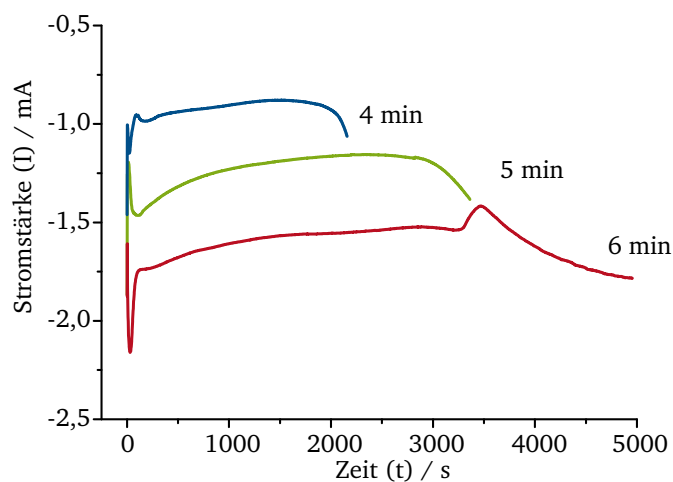


Abbildung 4.27.: Auftragung der Stromstärke über die Reaktionszeit für die Co-Abscheidung in drei Templaten mit unterschiedlichem Porendurchmesser. Die Abscheidung wird bei Raumtemperatur mit einem pH 6-Elektrolyten und einer konstanten Spannung von -1 V vs. Ag|AgCl durchgeführt.

Die hergestellten Strukturen werden mittels REM auf ihre Oberflächenbeschaffenheit und ihre genaue Form untersucht. Zusätzlich werden die Drahtdurchmesser in Abhängigkeit der Ätzdauer bestimmt. Die REM-Aufnahmen der drei Proben sind in Abbildung 4.28 gezeigt.

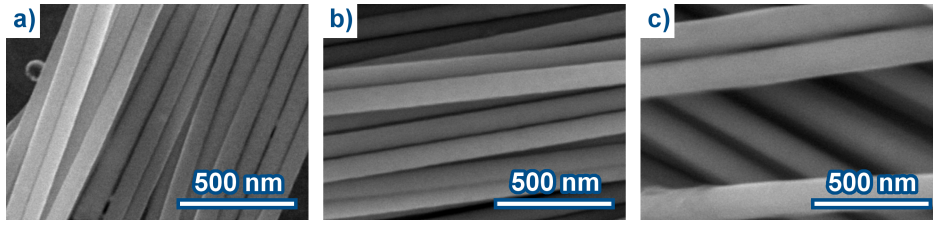


Abbildung 4.28.: REM-Aufnahme der Co-Drähte mit drei unterschiedlichen Durchmessern auf Basis von drei unterschiedlichen Templatätzdauern a) 4 min, b) 5 min und c) 6 min.

Erwartungsgemäß haben die Drähte mit der längsten Templatätzzeit (6 min) den größten Durchmesser mit (145 ± 12) nm. Da Kappen an den Drähten zu finden sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Drähte ihre maximale Länge von $30 \mu\text{m}$ erreicht haben. Die Nanodrahtoberfläche wirkt sehr glatt im Vergleich zur rauen Kappenoberfläche. Bei den Nanodrähten mit einer Ätzzzeit von 5 min wird ein Drahtdurchmesser von (101 ± 8) nm gemessen. Die restlichen Eigenschaften sind identisch zu denen der dickeren Drähte. Wie aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.28) hervorgeht, haben die Drähte aus dem 4 min geätzten Templat mit (81 ± 7) nm den kleinsten Durchmesser der drei Proben. Auch hier lassen die ausgebildeten Kappen darauf schließen, dass die Drähte eine Länge von $30 \mu\text{m}$ haben. Allerdings weisen die dünnen Drähte keine rauen Kappenoberflächen auf. Das ist ein Indiz für unterschiedlich angeordnete Kristallfacetten und dementsprechend treten eher glatte oder raue Oberflächen bei freiem Wachstum auf. Zur Untersuchung des Einflusses der Porendurchmesser auf die Facettierungen bzw. Texturierungen wird eine Strukturanalyse mittels XRD durchgeführt.

Abbildung 4.29 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme der drei Proben mit unterschiedlichem Durchmesser. Die Reflexe lassen sich mit Hilfe der PDF2-Karte 5-723 eindeutig der hexagonalen Cobaltphase zuordnen. Abhängig vom Durchmesser unterscheiden sich die Intensitäten der Reflexe deutlich, was auf unterschiedliche Texturierungen der Drähte hinweist.

Für große Durchmesser sind die intensivsten Reflexe der $\text{Co}_{\text{hex.}}(100)$ - und der $\text{Co}_{\text{hex.}}(101)$ -Reflex. Zusätzlich dazu erscheint der $\text{Co}_{\text{hex.}}(002)$ -, der $\text{Co}_{\text{hex.}}(102)$ -, der $\text{Co}_{\text{hex.}}(110)$ - und der $\text{Co}_{\text{hex.}}(103)$ -Reflex im Diffraktogramm. Dies deutet darauf hin, dass die Drähte aus einer Vielzahl von Körnern mit unterschiedlichen Orientierungen bestehen. Ein Grund dafür könnte die große Elektrodenfläche zu Beginn der Abscheidung sein, die die Bildung mehrerer Cobalt-Keime mit unterschiedlicher Orientierung begünstigt ^[190].

Mit kleiner werdendem Durchmesser wird die Intensität des $\text{Co}_{\text{hex.}}(002)$ -Reflexes immer stärker, während alle anderen Reflexe an Intensität verlieren. Bei dem kleinsten Durchmesser von (81 ± 7) nm ist der $\text{Co}_{\text{hex.}}(002)$ -Reflex nahezu der einzig sichtbare im Diffraktogramm, lediglich ein schwacher $\text{Co}_{\text{hex.}}(101)$ -Reflex hebt sich leicht vom Untergrund ab (siehe Abbildung 4.29). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass mit kleinerem Durchmesser die synthetisierten Nanodrähte immer stärker (002)-texturiert werden und nahezu einkristalline Strukturen ausbilden.

Zur Bestimmung des Texturkoeffizienten $\text{TC}(hkl)$ werden die gemessenen Intensitäten $I(h_i k_i l_i)$ des Diffraktogramms mit den erwarteten Intensitäten $I_0(h_i k_i l_i)$ der im Idealfall völlig anisotropen Referenz verglichen. Hierfür wird die PDF2-Karte 5-727 verwendet. Der Texturkoeffizient berechnet sich nach Gleichung 4.7 ^[191, 192].

$$\text{TC}(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \cdot \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{I(h_j k_j l_j)}{I_0(h_j k_j l_j)} \right]^{-1} \quad (4.7)$$

Der Faktor N beschreibt die Anzahl an Reflexen, die für diese Berechnung berücksichtigt werden. Zusätzlich gelten die Beziehungen, die in Gleichung 4.8 angegeben werden.

$$\text{TC}(h_i k_i l_i) \leq N \text{ und } \sum_{j=1}^N \text{TC}(h_j k_j l_j) = N \quad (4.8)$$

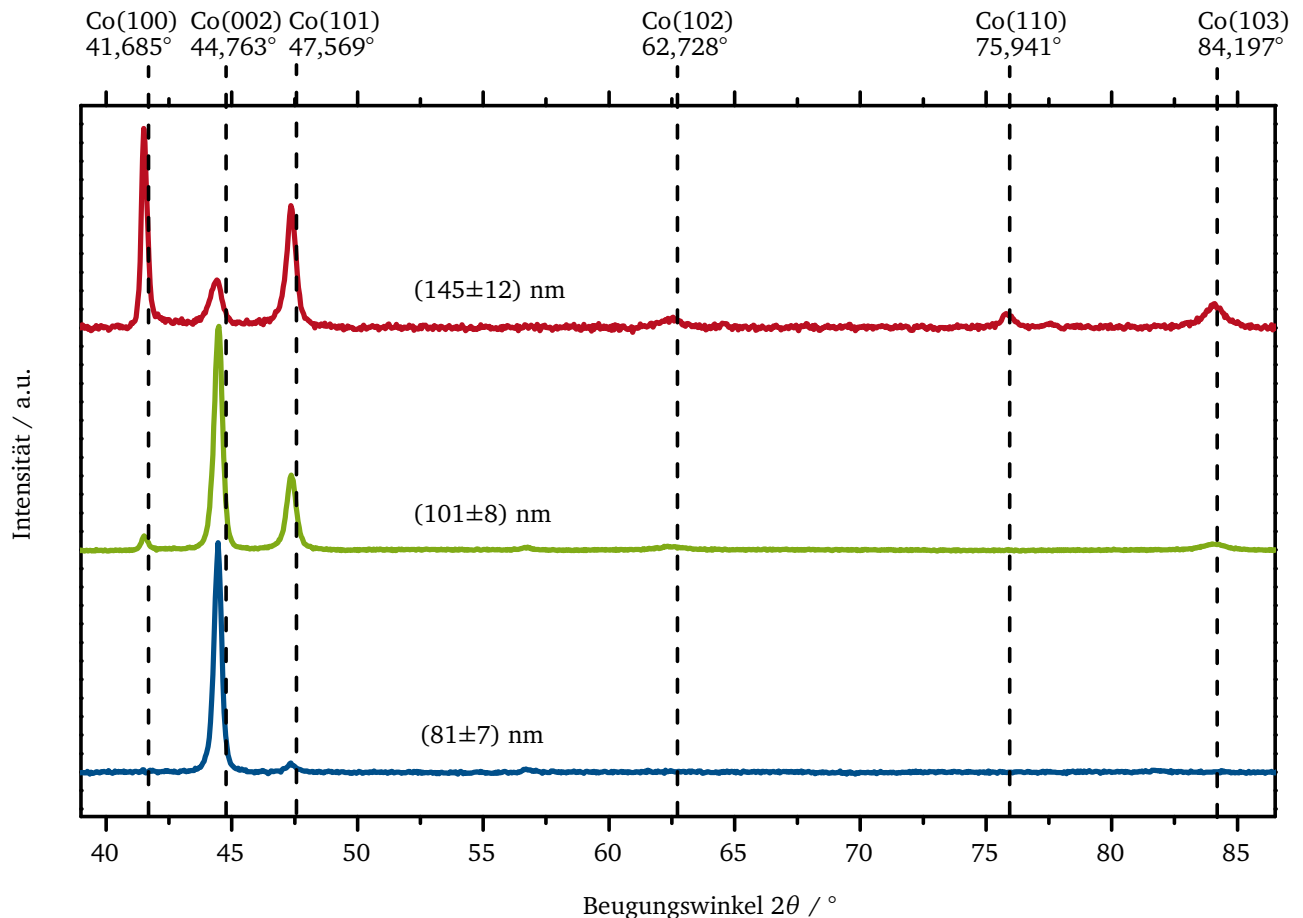


Abbildung 4.29.: XRD-Messung der drei Co-Nanodraht-Proben mit unterschiedlichem Durchmesser. Die markierten Reflexpositionen korrespondieren mit denen aus PDF2-Karte 5-723.

Generell gesprochen ist der Texturkoeffizient ein Maß für die Menge an Körnern, die eine bestimmte Orientierung aufweisen. Ein Texturkoeffizient mit einem Wert gleich der Anzahl der berücksichtigten Reflexe (N) beschreibt eine einkristalline Probe, bei der die korrespondierenden Gitterebenen parallel zur Probenoberfläche liegen. Liegt keine Textur vor, dann beträgt der $TC(h_i k_i l_i)$ 1 für alle Reflexe. Da bei der Messung eine Bragg-Brentano Geometrie verwendet wird, kann nur an Gitterebenen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, gebeugt werden.

Die errechneten Texturkoeffizienten werden in Abhängigkeit zum Porendurchmesser in Abbildung 4.30 aufgetragen. Wie bereits von den Diffraktogrammen (Abbildung 4.29) abgeleitet, ist die Probe mit dem kleinsten Drahtdurchmesser stark (002)-texturiert. Der Texturkoeffizient mit einem Wert von 5,86 zeigt, dass die Drähte entweder aus einer sehr geringen Anzahl von einzelnen Körnern bestehen oder sogar einen einkristallinen Charakter aufweisen. Bei Cobalt bedeutet eine (002)-Texturierung der Drähte zugleich, dass die kristallographische c -Achse sich parallel zu der Drahtachse anordnet, was für eine magnetische Anwendung von großem Vorteil sein könnte, da dies die magnetische leichte Achse ist.

Im Vergleich dazu weisen die Drähte mit dem mittleren Durchmesser von (101 ± 8) nm eine gemischte Textur aus (002)-Textur und (102)-Textur auf, während die dicksten Drähte (100)-texturiert sind. Je dicker die Drähte, desto stärker bilden sich die anderen Facetten aus, was zu schwächer ausgebildeter Textur führt, da die Kornorientierungen isotroper verteilt sind. Trotz allem soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei einer (100)-Textur im Fall von Cobalt die kristallographische c -Achse in der Drahtstruktur senkrecht zur Drahtachse angeordnet ist.

Um den Einfluss des Drahtdurchmessers und die damit verbunden Texturen auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, werden VSM-Messungen der drei Proben durchgeführt. Die gemessenen Hystereskurven sind in Abbildung 4.31 dargestellt und die daraus bestimmten charakteristischen Kennwerte sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

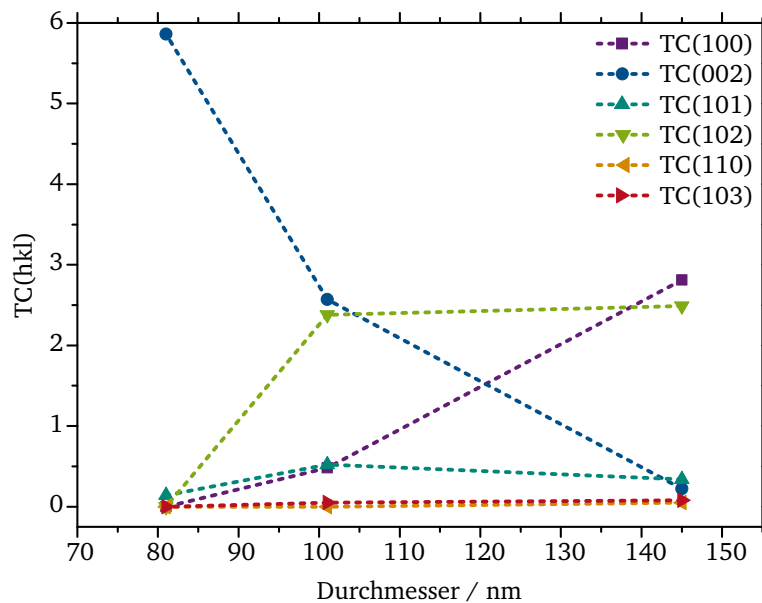


Abbildung 4.30.: Auftragung des errechneten Texturkoeffizienten $TC(hkl)$ über den Drahtdurchmesser in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reflexe. Als Referenz werden die Reflexintensitäten der PDF2-Karte 5-723 verwendet.

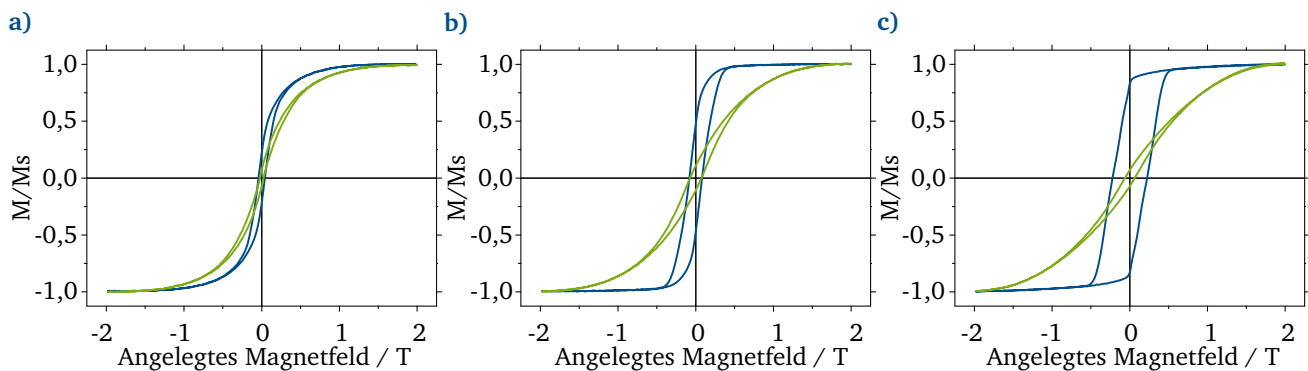


Abbildung 4.31.: Auftragung der Hysteresekurven parallel (blau) und senkrecht (grün) zur Drahtachse der drei Nanodrahtproben mit unterschiedlichem Durchmesser a) (145 ± 12) nm, b) (101 ± 8) nm und c) (81 ± 7) nm.

Tabelle 4.8.: Zusammenfassung der Kennwerte für die Durchmesservariation der Co-Drähte.

Drahtdurchmesser / nm	Aspektverhältnis (l/d)	H_C / T		M_R / M_S		$H_{ani.}$ / T
			⊥		⊥	
81 ± 7	375	0,224	0,063	0,829	0,072	1,8
101 ± 8	300	0,082	0,074	0,475	0,109	1,8
145 ± 12	207	0,041	0,023	0,236	0,074	1,6

Wie in der Abbildung zu sehen ist, hat die Probe mit dem größten Drahtdurchmesser die geringste Anisotropie in ihrem magnetischen Verhalten (Abbildung 4.31a)). Bei der Messung parallel zur Drahtachse ergibt sich eine Koerzitivfeldstärke von 0,041 T und eine Remanenz von $0,236 \cdot M_S$. Die geringe Anisotropie in Zusammenhang mit dem kleineren Aspektverhältnis und der ungünstigen (100)-Textur sind der Grund für die geringe magnetische Anisotropie der Drähte. Somit ist die kristallographische c-Achse senkrecht zur Drahtachse orientiert. Dies hat zur Folge, dass die magnetokristalline Anisotropie senkrecht zur Formanisotropie wirkt, was zur Abschwächung der Gesamtanisotropie der Probe führt. Mit abnehmendem Drahtdurchmesser nimmt die magnetische Anisotropie stetig zu. Zusätzlich dazu verbessern sich

auch die Werte für das Koerzitivfeld und die Remanenz. Das Nanodrahtensemble mit einem Drahtdurchmesser von (101 ± 8) nm zeigt eine deutliche Steigerung der remanenten Magnetisierung ($0,475 \cdot M_s$) und des Koerzitivfeldes ($0,082$ mT). Die Verbesserung der magnetischen Anisotropie kann auf ein größeres Aspektverhältnis und damit verbunden einer stärkeren Formanisotropie sowie einer stärkeren (002)-Texturierung zurückgeführt werden. Wie durch die XRD-Messungen nachgewiesen werden kann, sind viele Körner in diesem Fall mit ihrer magnetisch leichten Achse parallel zur Drahtachse angeordnet, was zu einer höheren Gesamtanisotropie führt.

Wird der Drahtdurchmesser noch weiter verringert, bis zu einem Wert von (81 ± 7) nm, so führt dies zu einer erheblichen Verbesserung der magnetischen Eigenschaften (Abbildung 4.31c)). Diese Probe weist die höchste remanente Magnetisierung parallel zur Drahtachse auf ($0,829 \cdot M_s$). Zusätzlich dazu hat diese Probe auch das höchste Koerzitivfeld mit $0,224$ mT. Die hohen Werte können auf ein günstiges Zusammenspiel zwischen magnetokristalliner Anisotropie und Formanisotropie zurückgeführt werden. Laut der XRD-Messung besteht bei diesen dünnen Drähten eine sehr gute Ausrichtung der kristallographischen [001]-Richtung entlang der Drahtachse, was zu einer (002)-Textur führt ($TC(002) = 5,86$).

Koerzitivfelder in der Größenordnung von $0,2$ T werden normalerweise im Zusammenhang mit deutlich dünneren Drähten beobachtet^[16,193] und können auf eine hohe Kristallinität^[193] oder sogar Einkristallinität^[16] zurückgeführt werden. Somit zeigen die zuvor dargestellten Experimente, dass diese hohe Qualität an uniaxialem Wachstum auch für deutlich größere Drahtdurchmesser möglich ist. Grundsätzlich lässt sich sagen, je näher der Drahtdurchmesser an die kritische Eindomänengröße heranrückt, desto vielversprechender werden die magnetischen Eigenschaften der Nanodrähte in Bezug auf eine rechteckige Hysteresekurve. Dies ist mit einem Durchmesser von (81 ± 7) nm bei einer kritischen Eindomänengröße von 70 nm bei Cobalt nahezu erreicht. Interessant sind weitere Untersuchungen, bei denen der Durchmesser weiter reduziert wird, um noch höhere Aspektverhältnisse zu erhalten. Dies ist mit der Herstellungsmethode der in dieser Arbeit verwendeten Template nicht möglich, da die Ätzung einen gewissen Minstdurchmesser für den Durchbruch benötigt.

4.1.6 Geometrieabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften

Wie durch die Variation des Drahtdurchmessers bereits in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, sind die magnetischen Eigenschaften der gemessenen Nanodrahtarrays stark von der äußeren Form der Drähte abhängig. Durch die Verwendung von ionenspurgeätzten Templaten ist es möglich, Nanodrähte mit unterschiedlichsten Geometrien herzustellen. Das heißt, es können nicht nur zylinderförmige Drähte sondern auch konische, bikonische und spindelförmige Drähte synthetisiert werden. Das Vorgehen hierfür ist in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Nach der Ätzung wird eine Co-Abscheidung durchgeführt und die daraus entstandenen Strukturen werden beispielhaft miteinander verglichen. Je nach Porenform lassen sich andere Stromverläufe während der Abscheidung aufzeichnen (siehe Abbildung 4.32). Dies liegt vor allem an der Veränderung der Elektrodenoberfläche über die Abscheidungszeit. Wird die Elektrodenfläche durch eine breiter werdende Pore im Verlauf der Abscheidung größer, so steigt auch der Betrag des Abscheidestroms mit der Zeit nahezu linear an. Bei kleiner werdender Fläche wird der Betrag des Stroms geringer. Die in Abbildung 4.32 gezeigten Abscheidungskurven können direkt mit der Strukturgeometrie verbunden werden.

In Abbildung 4.33 sind die verschiedenen hergestellten Strukturen dargestellt. Mit Hilfe dieser Darstellung ist es möglich, die geometrischen Parameter zu bestimmen und somit das Materialvolumen eines einzelnen Drahts näherungsweise zu berechnen. Die zylindrischen Nanodrähte haben einen Durchmesser (d) von 184 nm und eine Länge (l) von $30 \mu\text{m}$. Mit Hilfe von Gleichung 4.5 lässt sich das Drahtvolumen (V_{Draht}) berechnen. Es ergibt sich ein Volumen von $8,125 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$ für einen zylindrischen Draht. Im Fall des konischen Porenprofils wird mit der Annäherung eines Kegelstumpfes gearbeitet. Nach Gleichung 4.9 werden für die Berechnung der Durchmesser der Kegelbasis ($D=920$ nm), der Durchmesser des Spitzenbereiches ($d=100$ nm) und die Länge des Drahtes ($l=30 \mu\text{m}$) verwendet.

$$V_{\text{kon. Draht}} = \frac{l \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{D^2 + Dd + d^2}{4} \right) \quad (4.9)$$

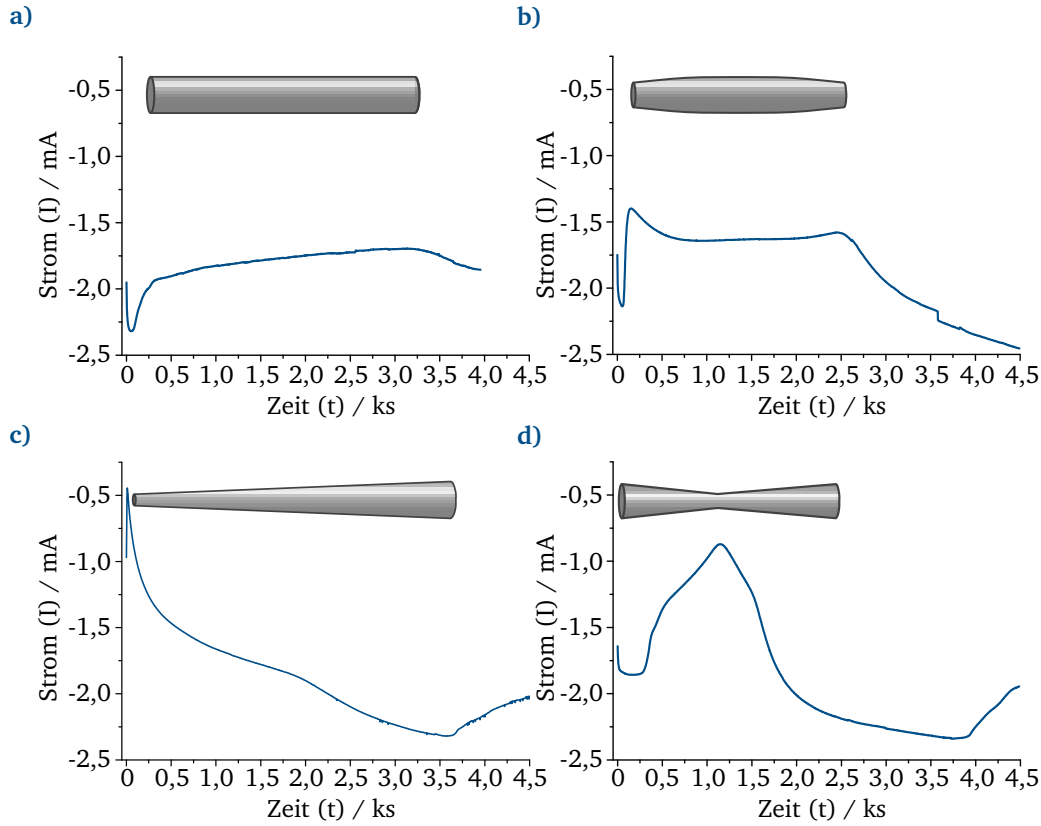


Abbildung 4.32.: Zeitlicher Verlauf des Stroms während der Abscheidung von Co-Nanodrähten in Templaten mit unterschiedlicher Porengeometrie. Oberhalb der jeweiligen Kurve kann schematisch der bereits gebildete Draht abgelesen werden. a) Zylindrische, b) spindelförmige, c) konische und d) bikonische Nanodrähte.

Es ergibt sich mit dieser Abschätzung ein konisches Drahtvolumen ($V_{\text{kon. Draht}}$) von $7,45 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$.

Die bikonischen Drähte bestehen aus zwei kombinierten Kegelstümpfen, deren kleine Oberflächen aufeinander liegen. Idealerweise wären diese beiden gleich groß und es gäbe eine Spiegelebene in der Mitte des Drahtes. Dieser Idealfall kann allerdings nicht vorausgesetzt werden, da der Ätzzvorgang nicht zwangsweise von beiden Templatseiten gleich schnell abläuft und die Abscheidung nicht komplett bis zum Ende vollzogen worden sein muss. Deshalb wird jeder der beiden Kegelstümpfe für sich vermessen und so das Volumen aus $V_{\text{kon. Draht 1}}$ und $V_{\text{kon. Draht 2}}$ nach Gleichung 4.10 berechnet.

$$V_{\text{bikon. Draht}} = V_{\text{kon. Draht 1}} + V_{\text{kon. Draht 2}} = \frac{l_1 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{D_1^2 + D_1 d_1 + d_1^2}{4} \right) + \frac{l_2 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{D_2^2 + D_2 d_2 + d_2^2}{4} \right) \quad (4.10)$$

Durch Einsetzen der folgenden Werte: $D_1 = 358 \text{ nm}$; $D_2 = 266 \text{ nm}$; $d_1 = d_2 = 130 \text{ nm}$; $l_1 = 15 \text{ }\mu\text{m}$ und $l_2 = 11 \text{ }\mu\text{m}$, ergibt sich ein Gesamtvolumen von $V_{\text{bikon. Draht}} = 1,071 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$ für den bikonischen Draht.

Wiederum durch zwei Kegelstümpfe, allerdings die beiden Basisflächen einander zugewandt, kann die Form des spindelförmigen Drahtes angenähert und somit das Drahtvolumen berechnet werden. Hierbei wird allerdings darauf verzichtet, die beiden Kegelstümpfe voneinander zu unterscheiden. Es wird davon ausgegangen, dass der Ätzzvorgang gleichmäßig von beiden Seiten stattfindet, nicht zuletzt, da die Ermittlung des genauen Mittelpunkts des Drahtes unmöglich ist. Der mittlere Mitteldurchmesser (D) des Drahtes beträgt 415 nm und der Durchmesser der Enden (d) 244 nm . Die Länge der Kegelstümpfe bzw. die Länge (l) des halben Drahtes beträgt $15 \text{ }\mu\text{m}$. Das Volumen des spindelförmigen Drahtes kann somit nach Gleichung 4.11 berechnet werden und es ergibt sich ein Drahtvolumen von $2,67 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$.

$$V_{\text{spin. Draht}} = 2 \cdot V_{\text{kon. Draht}} \quad (4.11)$$

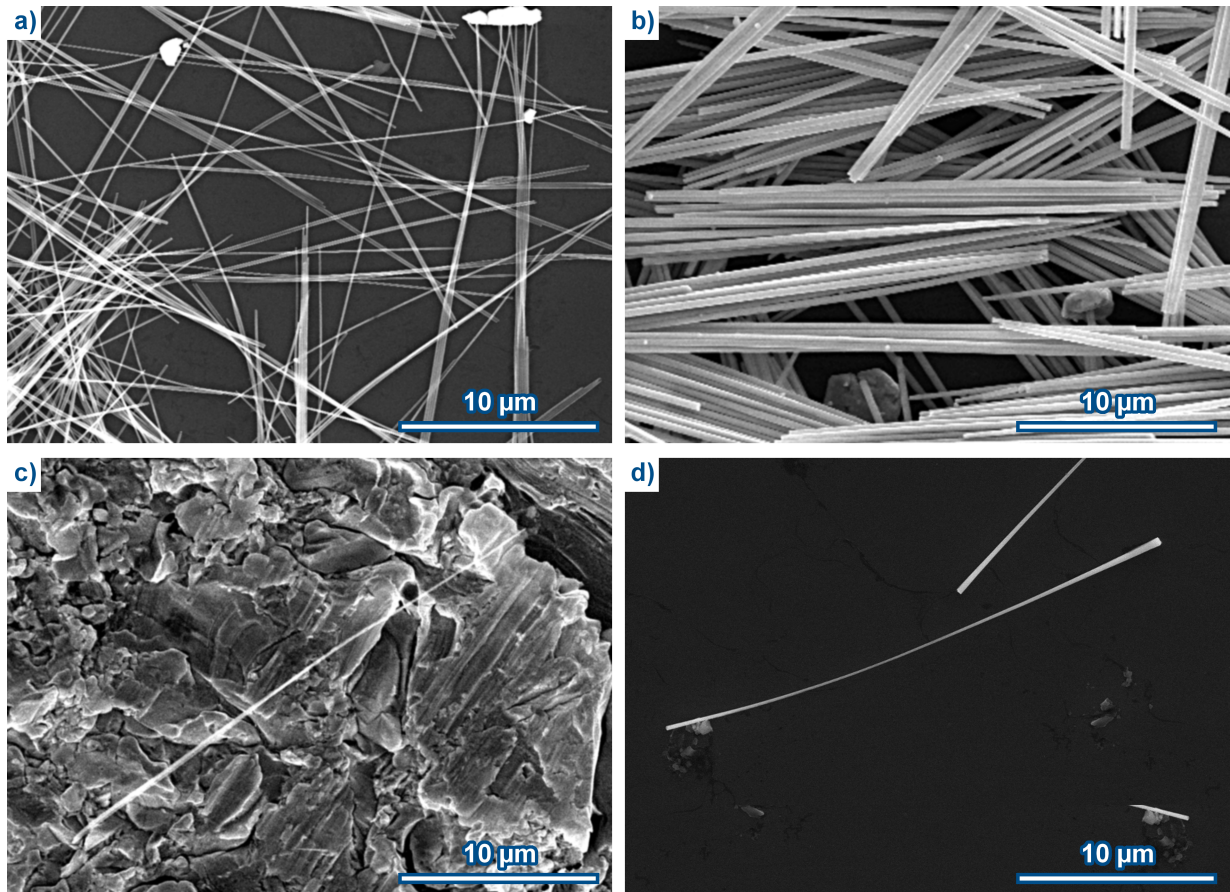


Abbildung 4.33.: REM-Aufnahmen der vier unterschiedlichen Drahtgeometrien. a) zylindrische, b) spindelförmige, c) konische und d) bikonische Nanodrähte.

Unter Berücksichtigung der Strukturflächendichte, die über die Fluenz (Φ) der Bestrahlung angenähert wird und der für die magnetische Messung verwendeten Probenfläche, kann das effektive magnetische Volumen der Proben, wie in Gleichung 4.6 beschrieben, näherungsweise berechnet werden. Die verwendeten Parameter, wie auch die berechneten Werte für die einzelnen Strukturen sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Abmessungen der Drähte relativ groß und unterschiedlich für die einzelnen Proben ausfallen. Dies resultiert aus den verschiedenen Ätzmethode, die für die Herstellung der Template notwendig sind. Die genaue Einstellung der Abmessung ist hierbei nicht möglich.

Tabelle 4.9.: Zusammenfassung der Strukturkennwerte für die Geometrieviation der Co-Nanodrähte.

Form	Fluenz (Φ) / Ionen \cdot cm $^{-2}$	mittlerer Draht- durchmesser (\bar{d}) / nm	Drahtvolumen (V_{Draht}) / 10^{-13} cm 3	Probenfläche (A_{Probe}) / cm 2	effektives magne- tisches Volumen ($V_{\text{eff. mag.}}$) / 10^{-6} cm 3
Zylindrisch	$1 \cdot 10^9$	184	8,13	0,25	203,13
Konisch	$1 \cdot 10^8$	500	74,50	0,25	186,25
Bikonisch	$1 \cdot 10^8$	228	10,71	0,25	26,78
Spindelförmig	$1 \cdot 10^8$	330	26,70	0,25	66,75

Anschließend werden die Hysteresekurven der vier Proben mittels VSM-Messungen im Bereich von -2 T bis 2 T gemessen. Die erhaltenen Werte werden erneut auf die jeweils gemessenen Sättigungsmagnetisierungen normiert, um die Ergebnisse vergleichbar zu machen. Es wird jeweils eine magnetische Messung mit dem externen Magnetfeld parallel

zur Drahtachse (Abbildung 4.34 blaue Kurven) sowie eine senkrecht dazu aufgenommen (siehe Abbildung 4.34 grüne Kurven). Mit Hilfe dieser Messungen ist es möglich, das Maß der magnetischen Anisotropie zu bestimmen und den Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften und der Drahtgeometrie zu untersuchen.

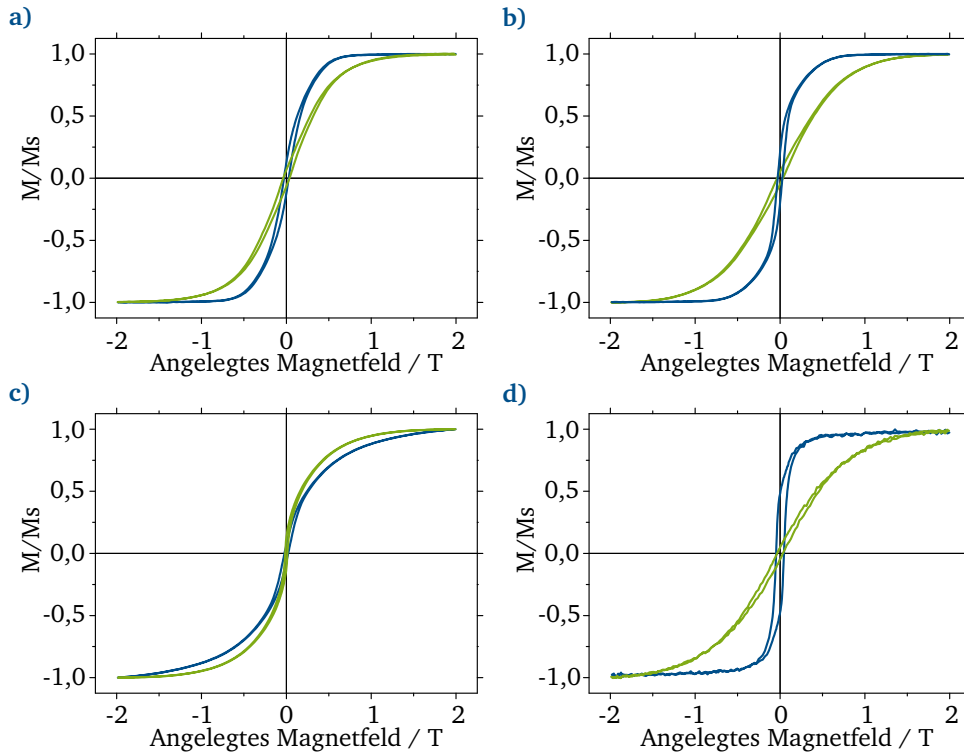


Abbildung 4.34.: Auftragung der Hysteresekurven von Co-Nanodrahtarrays mit verschiedenen Drahtgeometrien. a) zylindrische, b) spindelförmige, c) konische und d) bikonische Nanodrähte. Die magnetischen Messungen werden jeweils ein mal parallel zur Drahtachse (blaue Kurve) und ein mal senkrecht zur Drahtachse (grüne Kurve) durchgeführt.

Wie Abbildung 4.34 zu entnehmen ist, liegt bei allen Proben außer bei der konischen Drahtform die leicht zu magnetisierende Achse parallel zur langen Drahtachse. Diese drei Proben weisen auch eindeutig ein magnetisches anisotropes Verhalten auf, die konischen Drähte verhalten sich eher isotrop.

Die in Abbildung 4.34a) dargestellten zylindrischen Drähte werden im Verlauf der Arbeit mehrfach beschrieben, weshalb sie hier nur kurz behandelt werden, um als Referenz zu dienen. Die zylindrischen Drähte weisen aufgrund ihres relativ großen Durchmessers von 184 nm eine gekippte Hysterese entlang der Drahtachse auf. Dies kann vor allem mit der Interaktion der Drähte im Drahtarray durch die auftretenden Streufelder erklärt werden. Die genauen magnetischen Kennwerte der zylindrischen Drähte im Vergleich zu allen anderen können der Tabelle 4.10 entnommen werden.

Die spindelförmigen Strukturen zeigen eine deutlich stärker ausgeprägte magnetische Anisotropie, obwohl sie einen deutlich höheren Drahtdurchmesser aufweisen. Auffallend ist des Weiteren ein deutlich steileren Verlauf der Hysterese bei der Messung entlang der Drahtachse (Abbildung 4.34b), blaue Kurve) im Vergleich zu den zylindrischen Drähten. Dies weist auf eine geringere Beeinflussung der Drähte untereinander hin, was auf die geringere Flächendichte zurückzuführen sein könnte. Jedoch sollte dies bei solch großen Strukturdurchmessern nicht der ausschlaggebende Faktor sein. Vielmehr sollte die Geometrie mit den verengten Drahtenden die Entstehung von Streufeldern verringern, da die Austrittsfläche stark verkleinert ist. Dieser Effekt wurde für deutlich kleinere Strukturen mit extremeren Unterschieden zwischen Mittel- und Außendurchmesser bereits von Yi et al. ^[194] durch Simulation postuliert. Grundsätzlich sollten diese Strukturen auch eine höhere Koerzitivfeldstärke besitzen, da der magnetische Umkehrprozess aufgrund der kleineren Angriffsfläche verlangsamt stattfindet ^[194]. Eine solche Tendenz lässt sich bei den hergestellten Strukturen auch beobachten. Zwar ist die gemessene Koerzitivfeldstärke der spindelförmigen Strukturen mit 0,0274 T kaum größer als die der zylindrischen Drähte, jedoch muss der größere mittlere Durchmesser der spindelförmigen Drähte (329 nm gegenüber 184 nm) berücksichtigt werden. Denn, wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben, hat dieser einen starken Einfluss auf die

Tabelle 4.10.: Zusammenfassung der Kennwerte für die Geometrieviation der Co-Drähte.

Drahtgeometrie	mittlerer Drahtdurchmesser / nm	H_C / T		M_R / M_S		$H_{ani.}$ / T
			⊥		⊥	
Zylinder	184	0,028	0,037	0,124	0,066	1,4
Spindel	329	0,027	0,035	0,202	0,050	1,6
Konus	500	0,022	0,013	0,068	0,124	1,9
Bikonus	228	0,046	0,033	0,477	0,047	1,8

magnetischen Eigenschaften und vor allem auf die Koerzitivfeldstärke. Auf Basis dieser Information kann abgeschätzt werden, dass spindelförmige Drähte mit dem gleichen Durchmesser wie die zylindrischen Drähte ein deutlich höheres Koerzitivfeld und auch eine höhere remanente Magnetisierung aufweisen müssten.

Bei den konischen Drähten (Abbildung 4.34c)) ist nur eine geringe Abweichung zwischen der Messung parallel und senkrecht zur Drahtachse festzustellen. In diesem speziellen Fall liegt die parallele Hysterese unterhalb der senkrechten. Dies deutet auf ein isotropes magnetisches Verhalten der konischen Drähte hin. Der große mittlere Durchmesser der Strukturen (500 nm) ist der ausschlaggebende Faktor für diese Richtungsunabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften. Solche Strukturen sind nicht für magnetische Anwendungen geeignet, sondern werden eher im Bereich der Feldemitter eingesetzt.

Bikonische Strukturen sind aufgrund ihrer mittigen Durchmesserreduktion von besonderem Interesse im Zusammenhang mit den magnetischen Umkehrprozessen. Sie werden vor allem im Gebiet der Spintronics behandelt^[195]. Trotzdem kann ihre spezielle Geometrie auch Vorteile im Bezug auf die interessanten Parameter der Hysterese haben. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass Verengungen des Drahtdurchmessers zum Fixieren der Domänenwände (Domänenpinning) führen^[195], und somit die magnetischen Eigenschaften der Gesamtstrukturen stark beeinflussen. Ob das Domänenpinning tatsächlich stattfindet, kann auf Basis der durchgeführten magnetischen Messungen nicht herausgefunden werden, allerdings lässt sich anhand der Hysterese in Abbildung 4.34d) erkennen, dass die Einschnürung im mittleren Bereich der Drähte tatsächlich einen Einfluss auf das magnetische Verhalten hat. Auch diese Drähte sind von ihrem mittleren Durchmesser etwas größer als die zylindrischen Drähte, haben aber trotzdem die ausgeprägteste magnetische Anisotropie und das höchste Koerzitivfeld bezogen auf die parallele Messung (0,046 T).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass konische Strukturen ein geringes anisotropes magnetisches Verhalten aufweisen. Dahingegen zeigen die spindelförmigen und bikonischen Drähte neben den zylindrischen Drähten ein hohes anisotropes Verhalten. Durch die Geometrieviation kann das Hystereseverhalten von magnetischen Nanodrähten weiter beeinflusst werden. Eine Struktur, die nicht auf einfache Art mit dieser Templatmethode hergestellt werden kann, ist eine Kombination aus der Spindel- und der bikonischen Form. Diese könnte theoretisch die Vorteile beider Strukturen vereinen.

4.1.7 Einfluss des pH-Werts des Elektrolyten auf die magnetischen Eigenschaften

Wie in Abschnitt 4.1.1.3 bereits beschrieben, ist es möglich mittels Elektrodeposition und Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten ferromagnetische, metallische Nanodrähte herzustellen. Der pH-Wert des Elektrolyten hat dabei laut Literatur^[134, 196] nicht nur einen Einfluss auf die präferierten Abscheidungsbedingungen und die äußere Morphologie der Drähte, sondern auch auf die magnetischen Eigenschaften dieser Strukturen. Laut Literatur^[134, 196] ist die entstehende Kristallstruktur bei der Elektrodeposition vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Obwohl die thermodynamisch stabile Phase bei Umgebungsbedingungen eigentlich die hcp Struktur ist, kann bei niedrigen pH-Werten die Entstehung einer kubischen Struktur nachgewiesen werden.

Entsprechend werden Co-Nanodrähte durch Elektrolyten mit unterschiedlichem pH-Wert (2, 4 und 6) synthetisiert und anschließend mittels der vorhandenen Methoden sowohl auf ihre Morphologie, ihre Kristallstruktur und ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Wie in Abbildung 4.35 anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen ist, gibt es keine

gravierenden Unterschiede an der Morphologie. Die Drähte haben alle ihre vollständige Länge von 30 μm erreicht, nur im Durchmesser unterscheiden sich die Drähte, die mit einem pH 2- und pH 4-Elektrolyten hergestellt werden von denen aus einem pH 6-Elektrolyten ($d_{\text{pH } 2/\text{pH } 4} = 90 \text{ nm}$ und $d_{\text{pH } 6} = 101 \text{ nm}$), trotz der Verwendung des selben Templates. Dieses Verhalten konnte auch schon in Abschnitt 4.1.1.3 beobachtet werden und ist wahrscheinlich auf eine Ätzwirkung des Abscheidungselektrolyten auf das Template zurückzuführen.

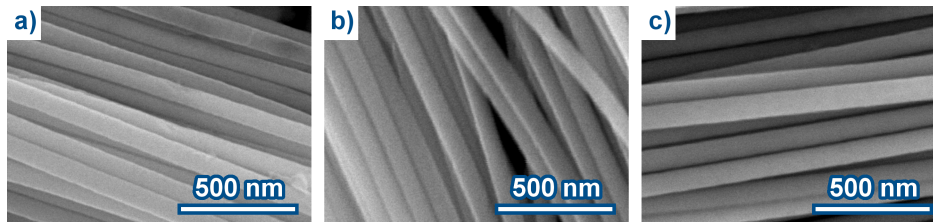


Abbildung 4.35.: REM-Aufnahmen von elektrodeponierten Co-Nanodrähten mit unterschiedlichen Elektrolyt pH-Werten. a) pH 2, b) pH 4 und c) pH 6.

Mittels der Röntgenbeugung (XRD) wird die Kristallstruktur der Drähte in Abhängigkeit des pH-Werts ermittelt. Die Messungen werden an Nanodrahtensembles im Reflexionsmodus durchgeführt, wie in Abschnitt 3.5.6 beschrieben. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Die Reflexpositionen für hcp Cobalt (schwarz), sowie für fcc Cobalt (gelb) sind nach den Daten der PDF2-Karten 5-727 (hcp) und 15-806 (fcc) in den Diffraktogrammen markiert.

Die Diffraktogramme zeigen, dass für alle untersuchten pH-Werte ein gewisser Anteil an hexagonaler Phase vorhanden ist. In den Fällen von pH 2 und pH 4 sind nicht alle Reflexe ganz eindeutig zuzuordnen, da eine Verschiebung hin zur fcc Phase zu erkennen ist. Um dies besser darstellen zu können, sind in Abbildung 4.37 Detailaufnahmen der relevanten Winkelbereiche ($43,5^\circ$ bis 46° und $75,4^\circ$ bis $76,4^\circ$) gezeigt. Die fcc Co-Phase ist normalerweise bei den vorliegenden Bedingungen nicht stabil, da es sich hierbei um die Hochtemperaturphase von Co handelt ^[197]. In der Literatur wird berichtet, dass bei pH-Werten unterhalb von 3 die synthetisierten Strukturen ausschließlich aus fcc-Co bestehen ^[134]. Diese Beobachtung kann aufgrund der Ergebnisse dieser Studie nicht bestätigt werden. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die Reflexpositionen im Vergleich zu den Werten aus den PDF2-Karten leicht verschoben sind. Allerdings ist die Verschiebung des Co(002)-Reflexes bei pH 6 von $44,763^\circ$ (PDF2-Karte 5-727) zu kleineren Winkeln $44,44^\circ$ in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Sanchez-Barriga et al. ^[130].

Auch das Entstehen von fcc/hcp Phasenmischungen bei geringen pH-Werten des Elektrolyten passt zu den Beobachtungen von Sanchez-Barriga et al. ^[130, 198]. Der Grund für diese strukturelle Veränderung und das Auftreten der Hochtemperaturphase kann eine erhöhte Ionenmobilität bei geringeren pH-Werten sein. Dies täuscht einen Hochtemperaturstatus vor ^[199]. Die Menge an Zweitphase nimmt von der Synthese mit pH 2 zu pH 4 deutlich ab und verschwindet bei einem pH-Wert von 6 komplett.

Zusätzlich dazu verändert sich auch die Texturierung der Proben in Abhängigkeit des pH-Werts. Während sowohl die pH 2- sowie die pH 4-Probe eine (100)-Textur aufweisen, sind im Fall von pH 6 die Reflexe von $\text{Co}_{\text{hex.}}(002)$ und $\text{Co}_{\text{hex.}}(101)$ am dominantesten. Allerdings muss hierbei angemerkt werden, dass die Texturkoeffizientenbestimmung für pH 2 und pH 4 aufgrund der Koexistenz der zwei Cobaltphasen und den damit verbundenen Reflexüberlappungen fehlerhaft ist. Der errechnete Texturkoeffizient für alle drei Proben ist in Abbildung 4.38 in Abhängigkeit des pH-Werts aufgetragen. Die (100)-Texturierung, die bei einem pH-Wert von 4 erhalten wird, stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen ^[130, 200, 201]. Eine solche Texturierung bedeutet, dass die magnetisch leichte Achse komplett senkrecht zur Drahtachse angeordnet ist. Für die pH 6-Probe wird eine gemischte (002)/(102)-Textur erhalten. Hier ist die magnetisch leichte Achse teilweise parallel und teilweise senkrecht zur Drahtachse orientiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die kristallographische Struktur der Drähte stark mit dem pH-Wert verbunden ist. Erst bei hohen pH-Werten tritt die gewünschte (002)-Texturierung der Drähte auf. Wie in Abschnitt 4.1.5 gezeigt, kann diese zusätzlich durch die Minimierung des Durchmessers verstärkt werden.

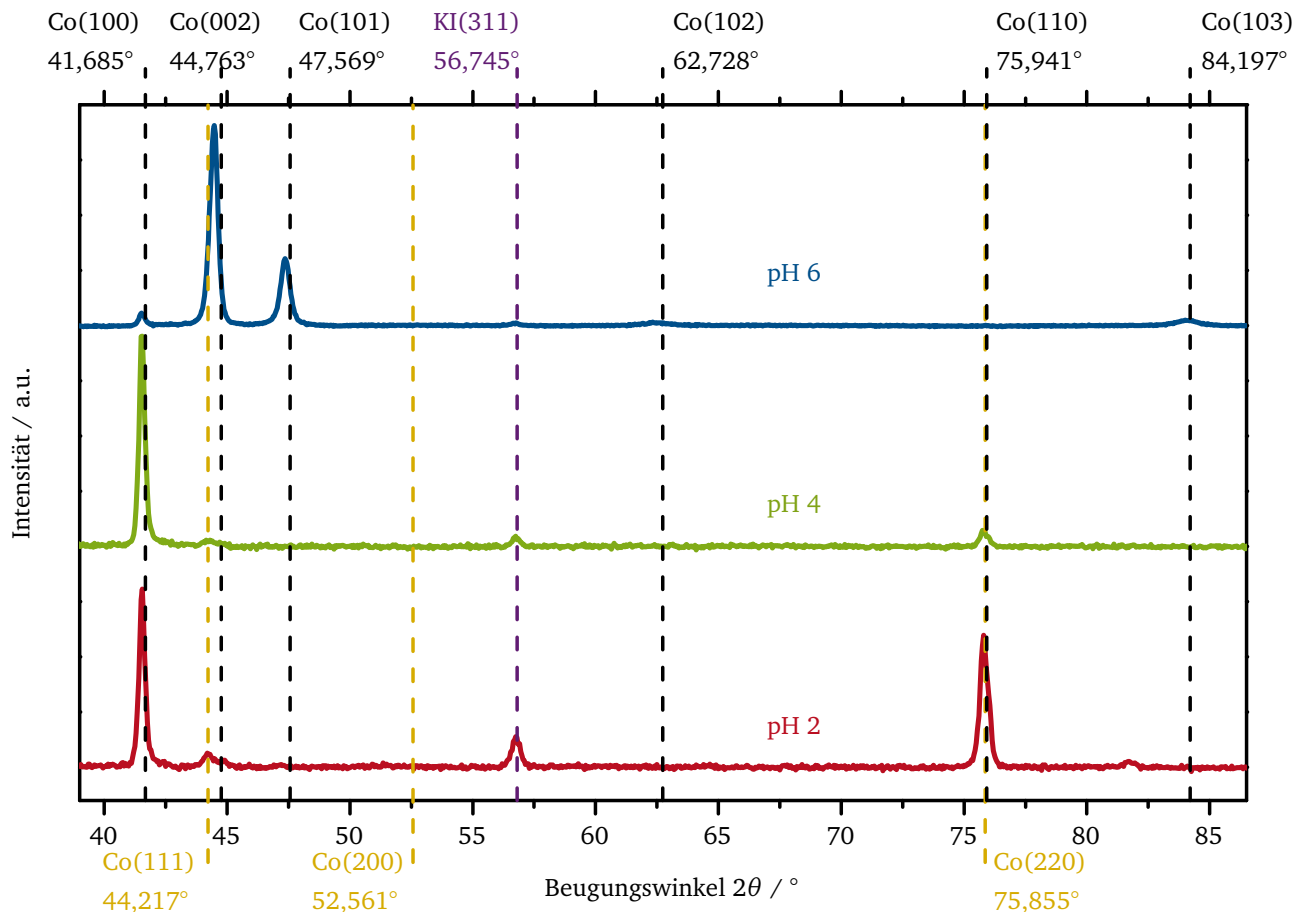


Abbildung 4.36.: XRD Diffraktogramme dreier verschiedener Cobalt-Nanodraht-Proben, die durch pH-Wert Variation des Elektrolyten (a) pH 6, b) pH 4 und c) pH 2 bei der Elektrodeposition synthetisiert werden. Die schwarz markierten Reflexpositionen gehören zu hcp-Co, während die gelben Markierungen die Position von fcc-Co angeben.

Die magnetischen Eigenschaften der drei Proben mit unterschiedlichem pH-Wert werden mittels VSM-Messungen untersucht. Hierzu werden Hysteresekurven parallel und senkrecht zur Drahtachse aufgenommen (siehe Abbildung 4.39). Für alle drei Proben weichen die Signale der senkrechten von denen der parallelen Messrichtung ab. Dies lässt auf ein anisotropes magnetisches Verhalten schließen. Die magnetisch leichte Achse der Drahtensembles liegt in Richtung der Drahtachse. Dies ist hauptsächlich der Formanisotropie der Strukturen zuzuordnen, denn wie aus der Kristallographie der Drähte hervorgeht, ist die magnetisch leichte Richtung (kristallographische c-Achse im Fall von Co) bei der pH 2- und pH 4-Probe senkrecht zur Drahtachse angeordnet. Nur bei der pH 6-Probe kann eine leichte Verstärkung der Formanisotropie durch passend orientierte Körner und somit der magnetokristallinen Anisotropie hervorgerufen werden. Die wichtigsten magnetischen Kennwerte der drei Proben werden in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

In den Hysteresekurven in Abbildung 4.39 zeigt sich, dass die Drähte, die aus einem Elektrolyten mit dem pH-Wert 4 hergestellt werden, das geringste anisotrope magnetische Verhalten aufweisen. Das benötigte Feld, um die Sättigungsmagnetisierung zu erreichen, ist im Fall der parallelen und senkrechten Messung identisch. Wie in der Strukturanalyse bestimmt, bestehen diese Drähte aus einer Mischung aus fcc- und hcp-Phase. Die Intensitätsverhältnisse der hcp-Reflexe weisen zusätzlich eine starke (100)-Texturierung auf und somit eine senkrechte Orientierung der magnetokristallinen Anisotropie zur Drahtachse. Dementsprechend ist die gesamte Anisotropie der Struktur gering, was sich auch in der kleinen Remanenz ($M_R(||) = 0,297 \cdot M_S$) und Koerzitivfeldstärke ($H_C(||) = 0,045$ T) widerspiegelt. Trotz allem ist die Remanenz der senkrechten Messung um den Faktor 5,3 kleiner als die der parallelen Messung, was ausschließlich auf die Formanisotropie zurückzuführen ist.

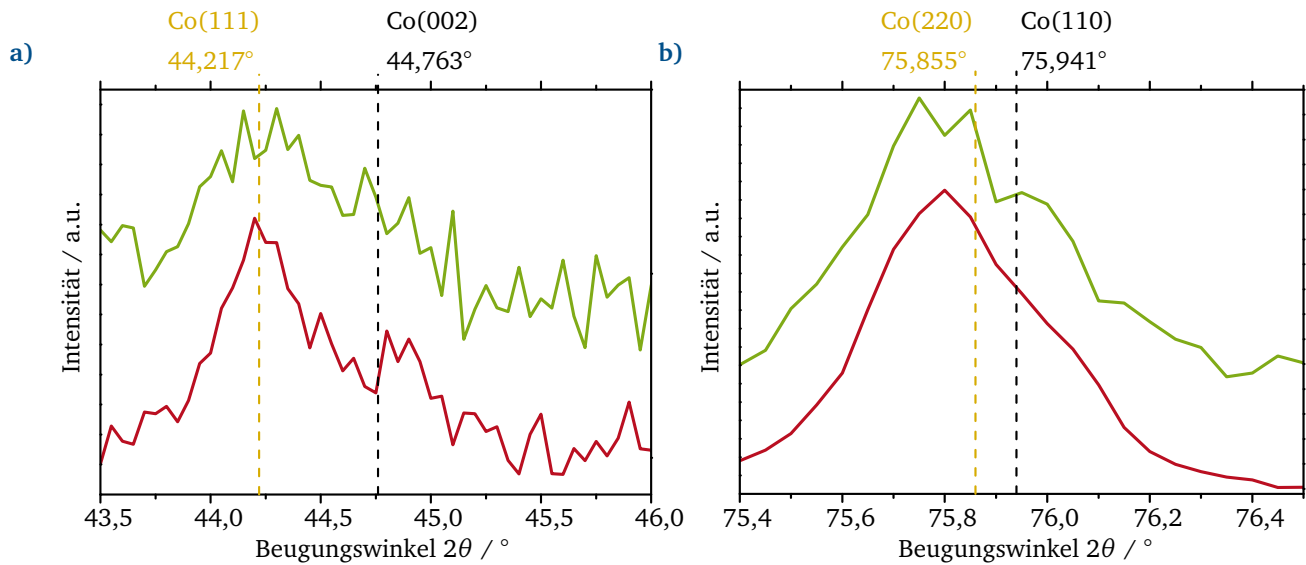


Abbildung 4.37.: Detailaufnahmen interessanter Beugungswinkelbereiche und somit einzelner Reflexe aus den Diffraktogrammen der drei Proben mit variiertem pH-Wert. Die schwarz markierten Reflexpositionen gehören zu hcp-Co, während die gelben Markierungen die Position von fcc-Co angeben.

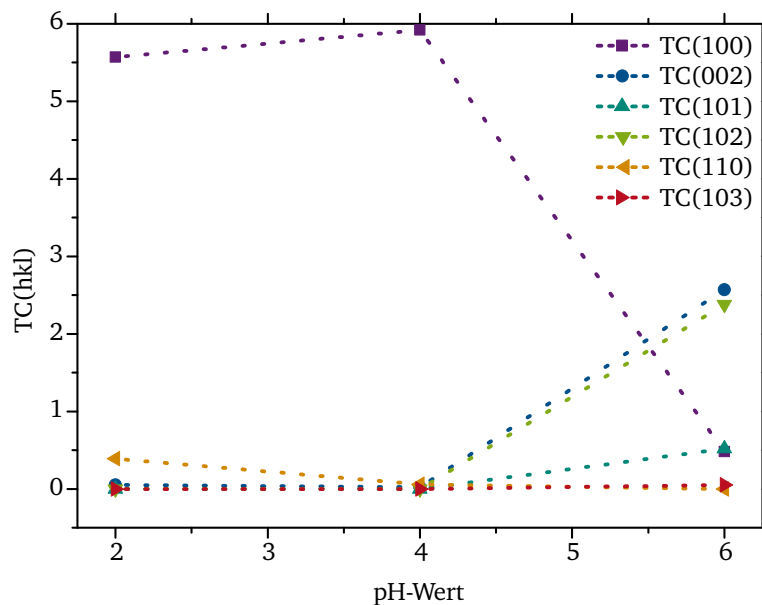


Abbildung 4.38.: Auftragung des berechneten Texturkoeffizienten $TC(hkl)$ über den pH-Wert des Elektrolyten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reflexe. Als Referenz werden die Reflexintensitäten der PDF2-Karte 5-723 verwendet.

Die Hysteresekurven der pH 2-Probe weisen einen deutlich stärkeren Unterschied zwischen den beiden Messrichtungen auf. Auch das Erreichen der Sättigungsmagnetisierung liegt bei beiden Messrichtungen deutlich auseinander. Bei dieser Probe liegt, genau wie im Fall der pH 4-Probe, ein Phasengemisch aus fcc- und hcp-Co vor, bei dem die hcp-Körner präferiert entlang der [100]-Richtung ausgerichtet sind. Trotzdem ist in die Remanenz der pH 2-Probe deutlich höher ($M_R(|)| = 0,436 \cdot M_S$) als die der pH 4-Probe. Dies liegt an dem höheren Anteil an fcc-Phase in der Probe, die bei pH 2 hergestellt wird, denn auch diese Körner tragen ihren, wenn auch kleinen, Beitrag zur magnetokristallinen Anisotropie bei. Wird die fcc-Phase auf ihre Textur untersucht, so wird eine (220)-Texturierung der betreffenden Körner bestimmt. Da die magnetisch leichte Achse in fcc-Co entlang der [111]-Richtung liegt, bedeutet die (220)-Textur der Körner, dass

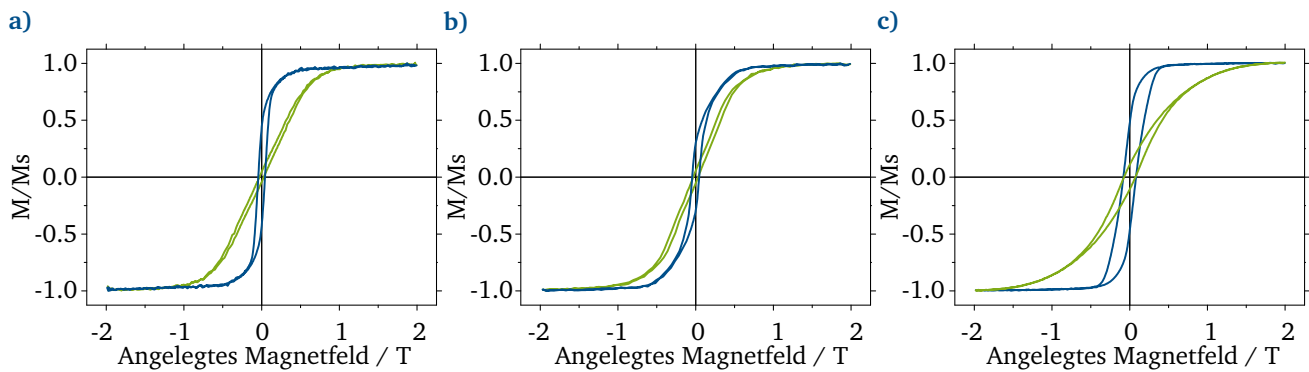


Abbildung 4.39.: Auftragung der Hysteresekurven parallel (blau) und senkrecht (grün) zur Drahtachse der drei Nanodrahtproben synthetisiert mit Elektrolyten unterschiedlichem pH-Werts a) pH 2, b) pH 4 und c) pH 6.

Tabelle 4.11.: Zusammenfassung der Kennwerte für die pH-Wert Variation bei der Synthese der Co-Nanodrähte.

pH-Wert des verwendeten Elektrolyten	Drahtdurchmesser / nm	H_C / T		M_R / M_S		$H_{ani.}$ / T
			⊥		⊥	
pH 2	90	0,044	0,028	0,436	0,047	1,2
pH 4	90	0,045	0,031	0,297	0,056	1,2
pH 6	101	0,082	0,074	0,475	0,109	1,8

die leichte Achse im Winkel von ca. 35° zur Drahtachse verschoben ist und somit zur gesamten magnetischen Anisotropie der Probe beiträgt ^[202].

Die Probe, die bei pH 6 synthetisiert wird, zeigt die höchste Remanenz ($M_R(||)=0,475 \cdot M_S$) und Koerzitivfeldstärke ($H_C(||)=0,082$ T) bei einer Messung parallel zur Drahtachse. Dies ist auf den reinen hcp-Charakter der Probe und die verstärkte (002)-Texturierung zurückzuführen.

Somit ergibt sich zusammenfassend, dass der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Kristallographie des Cobalts hat und diese sich wiederum stark auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Die stärkste Anisotropie, höchste Remanenz und höchste Koerzitivfeldstärke wird bei einem pH-Wert von 6 erreicht. Begründen lässt sich dies mit einer konstruktiven Verstärkung der magnetokristallinen Anisotropie und der Formanisotropie. Das Ziel, eine möglichst rechteckige Hysteresekurve und ein stark anisotropes magnetisches Verhalten zu erzeugen, kann am besten mit einem pH-Wert von 6 erreicht werden.

4.1.8 Zusammenfassung der Einflussparameter auf die magnetischen Eigenschaften von Nanodrähten

Die in den vorangegangenen Abschnitten erarbeiteten Ergebnisse zur Elektrodeposition ferromagnetischer Nanodrähte sollen in diesem Abschnitt nochmals kurz zusammengefasst werden. Hierbei geht es darum, die Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern und den entstehenden Strukturen sowie ihren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften herauszuarbeiten.

Während dieser Arbeit werden Abscheidungsprozeduren für alle drei reinen Metalle Ni, Co und Fe und deren Legierungen entwickelt. Bei der Legierungsabscheidung muss jedoch berücksichtigt werden, dass es zu einer anormalen Codeposition kommt und somit die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht der Zusammensetzung der synthetisierten Strukturen entspricht. Deshalb müssen für die Legierungssysteme sogenannte Kalibrierungskurven für die gezielte Synthese bestimmter Legierungszusammensetzungen erstellt werden. Allerdings wird durch Variation der Zusammensetzung keine Legierung gefunden, die in Form von Nanodrähten deutlich bessere magnetische Eigenschaften besitzen als reine Cobalt-Nanodrähte.

Zur Vollständigkeit sei allerdings erwähnt, dass in Bezug auf einzelne magnetische Kennwerte bestimmte Legierungen bessere Ergebnisse aufweisen als Cobalt, wobei die anderen Eigenschaften allesamt schlechter ausfallen.

Ein weiterer interessanter Einflussfaktor auf die magnetischen Eigenschaften wird mit der Flächendichte der Strukturen untersucht. Diese wird in der vorliegenden Arbeit durch die Fluenz der Ionen bei der Bestrahlung vorgegeben. Die Fluenz kann bei der Bestrahlung der Template variiert werden und durch die Verwendung unterschiedlicher Template kann somit auch die Strukturflächendichte der Nanodrähte verändert werden.

Kleine Fluenzen bedeuten immer, dass die Drähte einen relativ großen mittleren Abstand voneinander haben und sich gegenseitig kaum durch ihre Streufelder beeinflussen. Allerdings bedeutet das auch, dass pro Flächeneinheit nur ein sehr geringes magnetisches Volumen vorhanden ist. Dies führt wiederum zu schwachen magnetischen Signalen bei der Messung, weswegen hierfür sensible Messapparaturen benötigt werden.

Steigt die Fluenz und damit auch die Flächendichte der Strukturen an, so werden die mittleren Abstände der Strukturen immer kleiner und ab einem gewissen Punkt beeinflussen sich die Drähte mit ihren Streufeldern gegenseitig. Dies kann in dieser Arbeit bei Fluenzen von $5 \cdot 10^9$ Ionen \cdot cm $^{-2}$ bei einem Drahtdurchmesser von 150 nm beobachtet werden. Zusätzlich dazu kommt es bei höheren Fluenzen vermehrt zur Überlappung der Poren, was zu deutlich kleineren Aspektverhältnissen führt und somit zum Verlust der magnetischen Formanisotropie. Das magnetische Verhalten gleicht sich dem des Bulkmaterials an. Ziel dieser Optimierung ist eine maximale Flächendichte bei gleichzeitig hoher magnetischer Anisotropie. Dieser optimale Punkt wird bei einer Drahtdicke von 150 nm in dieser Arbeit für $1 \cdot 10^9$ Ionen \cdot cm $^{-2}$ gefunden.

Auch der pH-Wert des Syntheseelektrolyten hat indirekt einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der elektrodeponierten Nanodrähte. Nur indirekt deshalb, weil dieser hauptsächlich die entstehende Kristallstruktur beeinflusst, welche sich auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Im Fall von Cobalt bedeutet ein sinkender pH-Wert (pH 2 oder pH 4) einen höheren Anteil an fcc Cobalt-Phase. Außerdem verändert sich die Textur der hexagonalen Cobalt-Phase mit steigendem pH-Wert. So ergibt sich für einen pH-Wert von 6 eine leichte (002)-Texturierung, deren magnetisch leichte Kristallachse sich parallel zur Drahtachse anordnet. Das bedeutet, dass magnetokristalline Anisotropie und Formanisotropie parallel zu einander angeordnet sind und sich somit verstärken und nicht gegenseitig abschwächen.

Nicht nur der pH-Wert beeinflusst die Kristallinität der Drähte, auch der Drahtdurchmesser trägt seinen Teil dazu bei. So erhöht sich mit sinkendem Durchmesser das Aspektverhältnis und gleichzeitig weisen die Drähte eine besser ausgeprägte Kristallinität mit starker Textur auf. Je kleiner der Drahtdurchmesser, desto geringer die Anzahl an Wachstumsinitialisierungskeimen. Im Fall von Cobalt führen geringe Drahtdurchmesser zu einer starken (002)-Textur, die aufgrund der günstig angeordneten magnetokristallinen Anisotropie die Effekte des hohen Aspektverhältnisses verstärkt. So kommt es zu einer sehr rechteckigen Hysterese und einem stark richtungsabhängigen Verhalten der magnetischen Eigenschaften.

Es scheint als sei der Durchmesser bei gut gewähltem pH-Wert der mächtigste Einflussfaktor. Interessant wäre deshalb die Synthese von noch dünneren Drähten bei gleichbleibender Länge. Dies ist mit den Ionenspurtemplaten und den verwendeten Ätzmethoden kaum möglich, könnte aber mittels AAO-Templaten erreicht werden.

Als letzter Einflussfaktor wird die äußere Form bzw. Geometrie der Nanodrähte verändert und der Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften beurteilt. Die unterschiedlichen Geometrien werden über die Templatätzung variabel eingestellt. Neben den zylindrischen Drähten erweisen sich spindelförmige und bikonische Drähte als besonders interessant. Die spindelförmigen Drähte scheinen durch ihre geringen Polflächen das Streufeld stark zu verringern. Ähnliches gilt für die bikonischen Drähte, die an der Verengung der Struktur anscheinend die Domänenwände fixieren können. Wahrscheinlich wäre eine Kombination der beiden Drahtgeometrien ein sehr interessanter Versuchskandidat für magnetische Messungen, allerdings lässt sich eine solche Struktur nicht mittels der verwendeten Template herstellen.

4.2 Stromlose Abscheidung von magnetischen Nanoröhren

Neben magnetischen Nanodrähten sind auch magnetische Nanoröhren von großem Interesse. Da deren Abscheidung durch Elektrodendeposition sehr kompliziert ist, kommen in dieser Arbeit Methoden der stromlosen bzw. redoxchemischen Abscheidung zum Einsatz. Aufgrund des unedlen Charakters der ferromagnetischen Metalle Ni, Co und Fe ist deren reine Abscheidung aus wässrigen Lösungen nicht trivial. Hierfür werden starke Reduktionsmittel benötigt^[154], während zum Beispiel Gold schon in Anwesenheit von Ascorbinsäure reduziert werden kann^[158]. Durch ein gleichmäßiges Abscheiden auf die Templatoberfläche bilden sich in den Poren automatisch Röhren aus. Auch wenn diese Abscheidungsmethode im Vergleich zur Elektrodeposition deutlich seltener angewendet wird, kann sie sehr gut für die Herstellung von Nanoröhren verwendet werden.

Dieses Kapitel fasst alle Ergebnisse in Zusammenhang mit ferromagnetischen Nanoröhren zusammen, die während der Promotionszeit an diesem Thema erzielt wurden. Als erstes werden das Vorgehen und die Entwicklung der Abscheidungslösung erläutert (Abschnitt 4.2.1). Danach werden die Größen beschrieben, die einen Einfluss auf die Metallabscheidung haben (Abschnitte 4.2.1.1 - 4.2.1.3). So können zum Beispiel Parameter wie die Zusammensetzung der Strukturen, die Wandstärke, die genaue Geometrie, sowie das verwendete Reduktionsmittel die magnetischen Eigenschaften beeinflussen (Abschnitte 4.2.3 - 4.2.6). Zum Abschluss werden Anwendungsmöglichkeiten für ausgewählte Nanoröhren aufgezeigt, zum Beispiel deren Verwendung als Katalysator (Abschnitt 4.2.8).

4.2.1 Entwicklung der Abscheidungslösungen

Die redoxchemische Abscheidung von Nickel und Nickellegierungen wird in der Industrie und für kommerzielle Zwecke bereits eingesetzt^[59,60,203]. Sie werden hauptsächlich als Beschichtungen für Korrosion- oder harte Verschleißschuttschichten genutzt^[59]. Je nach Zusammensetzung der Abscheidungslösungen werden reine Nickelschichten oder Nickellegierungen abgeschieden. Um mit dieser Methode Nanostrukturen abzuscheiden, muss die Kinetik der Abscheidung genau einstellbar sein. Die Abscheidung darf nicht zu langsam, aber auch nicht zu schnell ablaufen. Hierfür müssen die Abscheidungslösungen genau auf die spätere Anwendung beziehungsweise auf die abzuscheidende Struktur angepasst werden. Für die Herstellung der Nanostrukturen in Templaten mit hohem Aspektverhältnis, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, muss die Abscheidungsrate im Vergleich zu dünnen Schichten auf glatten und gut zugänglichen Oberflächen deutlich reduziert werden. Eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit muss gewährleistet sein, dass auch die schwer zugänglichen Abscheidungsorte in den Röhren erreicht werden. Ist die Reaktionsrate zu hoch, ist das Wachstum an den Enden der Röhren größer als in der Mitte und es kommt zu Schwankungen in der Wandstärke entlang der Röhre. Im schlimmsten Fall bedeckt der schnell wachsende Oberflächenfilm die Poreneingänge bevor sich homogene Röhren ausbilden können; somit entstehen lediglich Röhrenstümpfe im Templat^[50].

Aufbauend auf der Arbeit von Muench et al.^[61], die sich mit der Synthese von Ni-Nanostrukturen beschäftigt, werden in dieser Arbeit die Abscheidungslösungen für Legierungen aus NiCo, NiFe, sowie eine Abscheidungslösung für Co und die Legierung CoFe entwickelt. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Ni, Co und Fe verhalten sich die drei Elemente relativ ähnlich und können folglich mit den gleichen Komplexbildnern komplexiert, sowie mit ähnlichen Reduktionsmitteln reduziert werden. Jedoch wird es mit abnehmendem Edelmetallcharakter immer schwieriger die verwendeten Metallsalze in der Abscheidungslösung zu reduzieren. Daher ist es in dieser Arbeit auch nicht gelungen, vollständige Röhren aus Eisen herzustellen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der drei Metalle können die von Muench et al.^[61] vorgestellten Abscheidungsbad durch geringe Veränderungen für ähnliche Metalle verwendet werden. Dieses Vorgehen ist neu und so sind nun z.B. auch Legierungen aus einer Abscheidungslösung synthetisierbar. Auch die Abscheidung von Legierungen mit erhöhtem Eisengehalt kann durch erhöhten Einsatz des Reduktionsmittels bei verringerten Abscheideraten durchgeführt werden. Im Vergleich zu Muench et al.^[61] wird in dieser Arbeit die Aktivierung von Ag auf Pd umgestellt. Diese Änderung liegt in der Verwendung von DMAB als Reduktionsmittel begründet, denn dieses wird besser von Pd oxidiert als von Ag^[154]. Die Keime haben einen großen Einfluss auf die Kinetik, als auch auf die für die Abscheidung benötigte Menge des Reduktionsmittels. Laut Ohno et al.^[154] ist bei der Verwendung von DMAB als Reduktionsmittel Nickel das theoretisch beste

Keimmaterial. Allerdings ist die Ausbildung von Ni-Keimen mit der bisherigen Sensibilisierungsmethode nicht möglich, da Ni in Anwesenheit von Sn nicht reduziert werden kann. Gleiches gilt für Co-Keime, die nach Nickel die nächstbeste Wahl wären. Folglich ist durch die Sensibilisierung und die notwendige Oxidation von Sn(II) zu Sn(IV) während der Keimbildung die Auswahl möglicher Keimmaterialien (Au, Pt, Pd, Ag) festgelegt. Aus der Auswahl der möglichen Keimmaterialien stellt sich Pd als der beste Katalysator für die DMAB Oxidation heraus^[154]. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch für das zweite Reduktionsmittel Hydrazin machen^[154].

Basierend auf dieser Erkenntnis wird eine Aktivierung mit Pd-Keimen entwickelt und diese für die redoxchemischen Abscheidungen dieser Arbeit verwendet. Durch diese Anpassung der katalytisch aktiven Keime lässt sich die Homogenität der Abscheidung deutlich verbessern und gleichzeitig wird die notwendige Abscheidungsdauer für geschlossene Filme bzw. ganze Röhren deutlich verringert.

4.2.1.1 Einfluss der Abscheidungsdauer

Die Abscheidungsdauer ist die Zeit, die das sensibilisierte und aktivierte Templat in der Abscheidelösung verbleibt. Mit Hilfe dieses Parameters können die Wandstärken der Nanoröhren beeinflusst werden. Je länger ein Templat in der Abscheidelösung verweilt, desto dicker sind die Röhrenwände der synthetisierten Nanoröhren. Anhand des Beispiels von Co-Nanoröhren kann gezeigt werden, wie die Abscheidungsdauer die Wandstärke beeinflusst. Hierfür wird eine Abscheidungsreihe erstellt, bei der identisch vorbehandelte Template für unterschiedliche Abscheidungsauern (10 min, 20 min, 45 min, 60 min und 90 min) in der Co-Abscheidungslösung verweilen. Die sich ergebenden Röhrenstrukturen sind in Abbildung 4.40 gezeigt, wobei sich eine deutliche Zunahme der Wandstärke mit steigender Abscheidungsdauer feststellen lässt. Bei 10 min Abscheidungsdauer ergibt sich beispielsweise eine Wandstärke von $(29,2 \pm 5)$ nm und bei 90 min Abscheidungsdauer eine Wandstärke von $(93,0 \pm 6)$ nm.

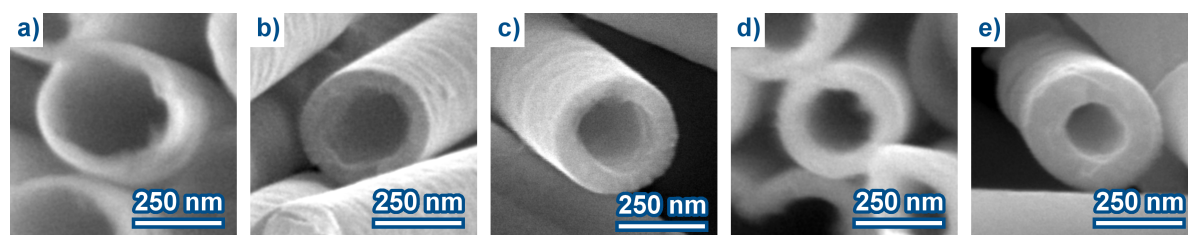


Abbildung 4.40.: REM-Aufnahmen von Nanoröhren mit unterschiedlicher Abscheidelösung und somit unterschiedlicher Wandstärke. Dargestellt sind die Produkte von a) 20 min, b) 45 min, c) 60 min, d) 75 min und e) 90 min Abscheidungen.

Die Auftragung der erhaltenen Wandstärke über die Abscheidungszeit ist in Abbildung 4.41 dargestellt und spiegelt einen nahezu linearen Verlauf wider. So ergibt sich zum Beispiel eine Wachstumsrate von $(1,08 \pm 0,04)$ nm · min⁻¹ für die verwendete Co-DMAB-Abscheidung.

Grundlegend lässt sich diese Beobachtung auf alle anderen stromlosen Metallabscheidungen übertragen, bei jeweils individuellen Wachstumsraten. Zusätzlich kommt es bei sehr langen Abscheidungszeiten und somit sehr dicken Röhrenwänden zu einer Verarmung der Reaktanden in der Abscheidungslösung. Folglich ist die maximal erreichbare Wandstärke für extrem lange Abscheidungsauern begrenzt. Dies kann dazu führen, dass es mit Hilfe dieser Methode nicht möglich ist, Nanodrähte in einem Abscheidungsschritt herzustellen. Um dennoch hohe Wandstärken oder Drähte zu erhalten, können mehrere Abscheidungsprozesse hintereinander durchgeführt werden. Eine solche Maßnahme wurde für die Strukturen in dieser Arbeit nicht benötigt.

4.2.1.2 Einfluss der Reduktionsmittel auf die entstehenden Phasen

Wie bereits angedeutet, können die verwendeten Metallsalze mit mehreren Reduktionsmitteln reduziert werden. In dieser Arbeit werden die beiden Reduktionsmittel DMAB und Hydrazin verwendet, die bereits aus den Abscheidungskonzepten von Muench et al.^[61] bekannt sind. Aus der Literatur ist auch bekannt, dass Komponenten des Reduktionsmittels

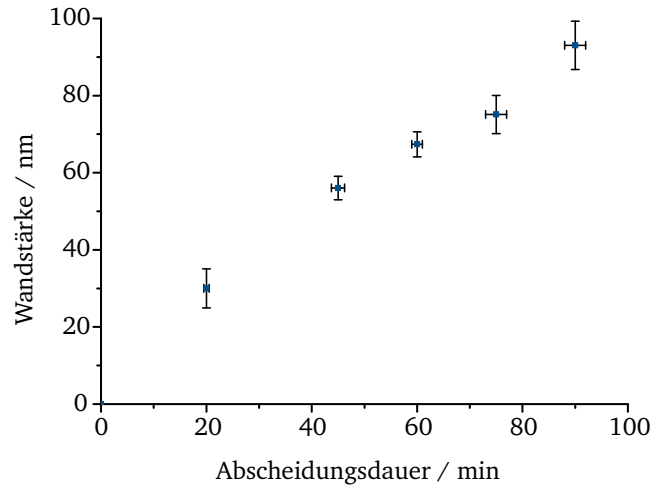


Abbildung 4.41.: Auftragung der erhaltenen Wandstärke über die Abscheidungszeit am Beispiel einer Cobalt-Abscheidung.

oder Komplexbildners mit in die abgeschiedenen Schichten eingelagert oder eingebaut werden [59, 167, 170, 171, 204, 205]. Beispielsweise wird durch die Nutzung von Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel meist das Metallphosphat in die Schichten eingebaut [167, 170]. Im Fall von DMAB kommt es zur Einlagerung von Bor, wobei die Menge nicht eindeutig bestimmt werden kann, da diese unterhalb des mit Standard-Charakterisierungsmethoden quantifizierbaren Niveaus liegt. Anderen Arbeitsgruppen, die einen deutlich höheren DMAB-Gehalt im Bezug auf den Metallgehalt verwendet haben, können den Borgehalt der Strukturen mittels XPS bestimmen [204]. Bei der Verwendung von Hydrazin kommt es zu keinerlei Einlagerung von Fremdatomen in die Struktur, da die atomaren Komponenten des Hydrazins zu flüchtig sind. Folglich ist Hydrazin im Bezug auf die Einlagerung von Fremdatomen in die metallische Struktur die bessere Wahl. Jedoch schränkt die sehr alkalische Natur von Hydrazin die Templatauswahl deutlich ein. Nur spezielle Polymere wie PET und PI sowie Schichtsilikate sind für solche Abscheidungen verwendbar. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit vorzugsweise mit der DMAB-Abscheidung gearbeitet und nur zur Vollständigkeit von einzelnen Versuchsreihen Hydrazin verwendet.

Neben dem Einfluss auf die Zusammensetzung bzw. die Reinheit der Metalle kann das Reduktionsmittel auch einen Einfluss auf die Kristallinität bzw. auf die Korngröße haben. Dies wird hier exemplarisch am Beispiel von Nickel-Nanoröhren gezeigt (Abbildung 4.42). Werden die Nanoröhren mit Hydrazin als Reduktionsmittel hergestellt, können eindeutig Nickel-Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 4.42a)) identifiziert werden, die auf ein kristallines Material hinweisen. Mit Hilfe der Scherrer-Formel (Gleichung 4.12) und der Annahme, dass die Körner rund, von einheitlicher Größe sind und keine Gitterverspannungen vorliegen, lässt sich aus dem Diffraktogramm die Kristallitgröße (D_K) der abgeschiedenen Strukturen berechnen. Es ergibt sich für die vorliegende Probe ein Wert von ca. 18 nm. Hierbei ist $FWHM(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes bei 2θ , K der Scherrer-Formfaktor, der für kubische Gitter 0,94 beträgt, und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

$$D_K = \frac{K\lambda}{FWHM(2\theta) \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (4.12)$$

Wird allerdings DMAB als Reduktionsmittel für die Herstellung der Nanoröhren verwendet, werden keine eindeutig zuzuordnenden Reflexe gemessen. Das Signal ist nahezu amorph mit einem sehr breiten Reflex in der Region von Ni, Ni_2B und Ni_3B (siehe Abbildung 4.42b)). Die Referenz-Reflexpositionen und die dazugehörigen Intensitäten im Diffraktogramm stammen aus den PDF2-Karten 65-380 (Ni), 25-576 (Ni_2B) und 17-335 (Ni_3B). Die Breite des Reflexes macht eine genaue Bestimmung der Phase unmöglich. Aus anderen Arbeiten, die DMAB als Reduktionsmittel verwendet haben, ist bereits bekannt, dass dies ein Anzeichen für einen semi-amorphen bzw. nanokristallinen Charakter der Nickel-Strukturen ist [9, 61, 155]. Die Kristallitgröße kann hierfür nicht mit der Scherrer-Formel abgeschätzt werden, sondern muss mittels TEM-Aufnahmen bestimmt werden.

Die Dunkelfeld-TEM-Aufnahme in Abbildung 4.43a) weist auf eine Kristallitgröße von (6 ± 2) nm hin. Mehrere dieser Kristallite bilden zusammen, wie in Abbildung 4.43b) gezeigt, polykristalline Partikel in der Größenordnung von ca. 20 nm, aus denen die Röhre aufgebaut ist.

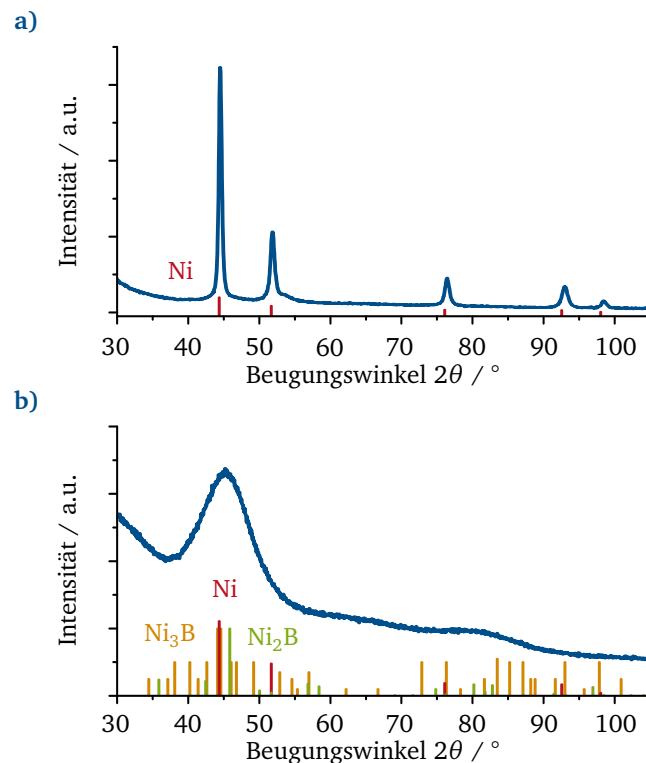


Abbildung 4.42.: XRD-Diffraktogramme zweier Ni-Nanoröhren-Proben, die mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln hergestellt werden: a) Hydrazin und b) DMAB. Die korrespondierenden Reflexpositionen sind mit Hilfe der PDF2-Karten von Referenzmaterialien eingezeichnet worden.

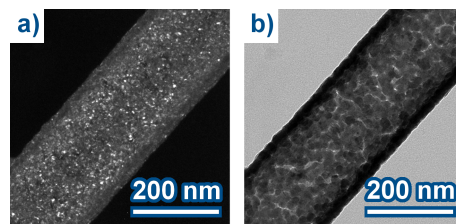


Abbildung 4.43.: TEM-Aufnahmen einer nanokristallinen Ni-Nanoröhre aus einer Ni-DMAB-Abscheidung a) Dunkelfeld-Aufnahme und b) Hellfeld-Aufnahme.

Auch im Fall von Hydrazin als Reduktionsmittel bilden die Kristallite polykristalline Partikel aus, die in der Größenordnung von ca. 100 nm sind. Aufgrund der Größe und der Form dieser Partikel ist die Oberfläche sehr rau (Abbildung 4.44a) und b)). Im Querschnitt der Röhre, gezeigt in Abbildung 4.44b), kann das Verwachsen und Verzahnen der einzelnen Partikel gut beobachtet werden. Zum Vergleich ist die Oberflächenbeschaffenheit einer Röhre aus einer Ni-DMAB-Abscheidungslösung in Abbildung 4.44c) und d) gezeigt. Die Röhrenwände und Oberflächen erscheinen aufgrund der sehr kleinen Partikelgrößen sehr glatt und homogen. Diese Abscheidung bildet somit nahezu ideal die vom Templat vorgegebene Geometrie ab.

Durch die Wahl des Reduktionsmittels kann folglich die Oberflächenrauheit, die Kristallinität oder die Reinheit der Metalle stark beeinflusst werden.

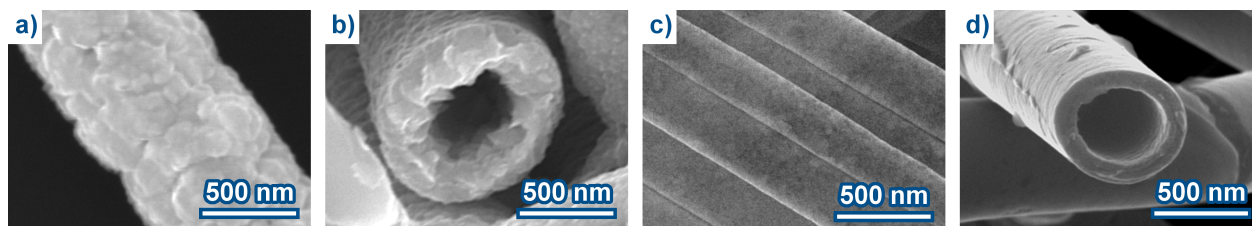


Abbildung 4.44.: REM-Aufnahmen von Ni-Nanoröhren, die mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel synthetisiert wurden: a) und b) Ni-Hydrazin-Abscheidung und c) und d) Ni-DMAB-Abscheidung. a) und c) zeigen jeweils die Oberflächenbeschaffenheit der synthetisierten Röhren und b) und d) bilden einen Röhrenquerschnitt ab. Durch die Ni-DMAB-Abscheidung können deutlich glattere Strukturen erhalten werden als mit dem Reduktionsmittel Hydrazin.

4.2.1.3 Einfluss der verwendeten Liganden auf die Morphologie

Als Ligand werden die Moleküle des Komplexbildners bezeichnet, die sich um das Metall-Ion (Zentralatom) der Abscheidungslösung anlagern. Je nach verwendetem Liganden werden die Metallionen auf eine andere Art komplexiert. Wenn sich ein Ligand mit dem Zentralatom verbindet, stellt er ein oder mehrere Elektronenpaare zur Verfügung, um eine Bindung zu knüpfen. Ein Ligand wirkt somit als Lewis-Base und das Zentralatom als Lewis-Säure. Die Art der Bindung zwischen Zentralatom und Ligand kann allerdings unterschiedlich sein und im Bereich zwischen überwiegend kovalent bis überwiegend ionisch liegen. Die Liganden sind in einer regelmäßigen Geometrie um das Zentralatom angeordnet, in sogenannten Koordinationspolyedern. Bei Übergangsmetallen sind die d-Orbitale maßgeblich an den Bindungen im Komplex beteiligt, so auch in den Fällen von Ni, Co und Fe. Durch diese Beteiligung der d-Orbitale an der Bindung zeigen sich die Komplexe auch farblich unterschiedlich. Dies liegt an der Aufspaltung der Energieniveaus der entarteten 5d-Orbitale in einem Metallsalzkomplex, welche durch das elektrische Feld der Liganden verursacht wird. Diese Energieunterschiede in den Orbitalen können durch Lichtabsorption zur Verschiebung eines Elektrons in ein energetisch höheres Orbital führen. Durch diese Lichtabsorption kommt es zur farblich eindeutigen Unterscheidbarkeit der Komplexe. Da jeder Ligand ein anderes elektrisches Feld verursacht, kommt es auch zu einer unterschiedlichen energetischen Aufspaltung der Orbitale und somit zu einer unterschiedlichen Lichtabsorption und farblichen Erscheinung. Somit kann jeder Komplex und die dazugehörige Koordination an der Farbe erkannt werden. Doch nicht nur die Farbe der Komplexe ist je nach Ligand unterschiedlich, sondern auch die Komplexstabilität wird beeinflusst. Dies kann beispielsweise dazu führen, dass gewisse Kristallfacetten bei der Abscheidung bevorzugt gebildet werden^[75]. Ein solches Verhalten ist einerseits der Grundbaustein der templatfreien Synthese von Nanostrukturen, kann aber auch in Kombination mit Templaten eingesetzt werden, um bestimmte Strukturmerkmale auszuprägen. So wird in dieser Arbeit eine Ligandenvariation in der Abscheidungslösung von reinem Nickel (Ni-Hydrazin-Abscheidungslösung) durchgeführt, um den Einfluss des Liganden zu untersuchen. Die Abscheidungslösung mit Iminodiessigsäure (siehe Abbildung 4.45a)) als Komplexbildner generiert im Vergleich zur Abscheidungslösung mit Nitrilotriessigsäure (siehe Abbildung 4.45b)) keine glatten inneren Röhrenoberflächen, sondern stachelige Innengebilde, vergleiche Abbildung 4.46b).

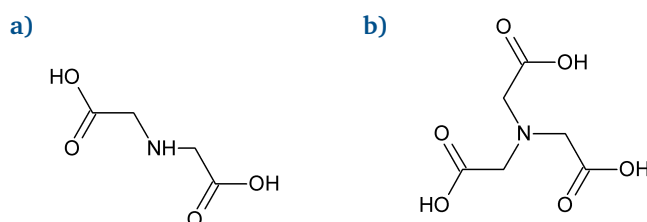


Abbildung 4.45.: Chemische Strukturformeln der Liganden a) Iminodiessigsäure und b) Nitrilotriessigsäure.

Neben dem Liganden werden keine Änderungen an der Abscheidungslösung vorgenommen. Bei der Iminodiessigsäure handelt es sich um einen dreizähligen Liganden und bei der Nitrilotriessigsäure um einen vierzähligen Liganden. Jeweils zwei Liganden bilden mit dem Ni^{2+} -Ion aus dem Nickelsulfat-Salz einen stabilen Komplex ^[206]. Wird das Nickelsulfat in Wasser gelöst, hat die Lösung eine türkis-grüne Farbe, bei der Mischung mit Nitrilotriessigsäure sowie Iminodiessigsäure wird ein starker Blauton ausgeprägt. Durch eine Temperaturbehandlung der Lösung können im Fall von Nitrilotriessigsäure kleine, hellblaue, prismatische Nadeln ausfallen ^[206]. Für Iminodiessigsäure konnte dies bisher nicht beobachtet werden. Trotzdem werden bei dieser Abscheidung Schichten oder Strukturen aus sehr regelmäßigen Stacheln erhalten (siehe Abbildung 4.46a) und b)). Die an dem Templat anliegenden Flächen erscheinen sehr glatt und homogen. Dies bedeutet, dass diese Abscheidung das Templat gut abformt. Allerdings zeigt die templatabgewandte Seite der Abscheidung, also entweder der Oberflächenfilm (Abbildung 4.46a)) oder die Innenseite der Röhren (Abbildung 4.46b)) eine stachelige Oberfläche. Es scheint, als würde dieser Ligand die (111)-Facette des Nickels stabilisieren und damit für die Stachelbildung verantwortlich sein. Die Nitrilotriessigsäure, die im Vergleich zu der Iminodiessigsäure der stärkere Komplexbildner ist, unterdrückt die Stachelbildung und führt somit zu glatteren templatabgewandten Oberflächen (siehe Abbildung 4.46c) und d)). Sowohl der Oberflächenfilm (Abbildung 4.46c)) als auch die Innenseite der Röhren (Abbildung 4.46d)) weisen keine Anzeichen von Stachelbildung auf. Folglich kann über den verwendeten Komplexbildner die Oberflächenrauheit beeinflusst werden. Die hier vorgestellten Systeme bilden nur einen kleinen beispielhaften Teilbereich der chemischen Möglichkeiten zur Beeinflussung der Morphologie durch den Liganden.

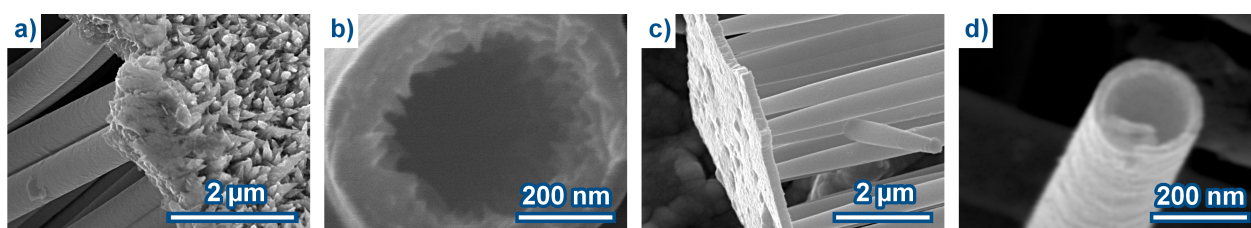


Abbildung 4.46.: REM- und TEM-Aufnahmen der Struktur bzw. der Oberflächen nach der Herstellung mit unterschiedlichen Liganden. a) und b) Iminodiessigsäure und c) und d) Nitrilotriessigsäure.

4.2.2 Synthese von Nanoröhren verschiedener Legierungen

Die Synthese von Nanoröhren eines einzelnen Metalls ist, nachdem eine geeignete Zusammensetzung der Abscheidungslösung gefunden ist, relativ unkompliziert. Bei einer Legierungsabscheidung ergeben sich die folgenden Schwierigkeiten: Beide Metalle mit dem gleichen Komplexbildner auf ähnliche Art zu komplexieren, das gleiche Reduktionsmittel für beide Metallionen verwendbar zu machen und eine gleichmäßige Legierung aus dieser Abscheidungslösung zu synthetisieren. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der für diese Arbeit verwendeten Metalle ist die Legierungsabscheidung grundsätzlich möglich. So werden die Metallsalze im Verhältnis zueinander variiert, um eine grobe Einstellung der Legierungszusammensetzung vorzunehmen. Jedoch kann es zur bevorzugten Abscheidung eines der beiden Legierungsmetalle kommen. Dies ist in den unterschiedlichen, für die Abscheidung benötigten Überspannungen begründet. So ergibt beispielsweise eine Abscheidungslösung mit DMAB als Reduktionsmittel und einer Metallsalzzusammensetzung von $\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,23}$ eine Legierung in der Nanoröhre von $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$. Dieses Beispiel zeigt, dass Co in diesem Fall bevorzugt abgeschieden wird. Dementsprechend wird für eine genaue Einstellung der Zusammensetzung eine Kalibrierung über den Zusammensetzungsraum des Elektrolyten benötigt.

Durch die unterschiedliche Färbung der grundlegenden Metallsalze können die Abscheidungslösungen je nach Zusammensetzung auch farblich unterschieden werden (siehe Abbildung 4.47). Zusätzlich zu der Möglichkeit, binäre Legierungen herzustellen, konnte auch gezeigt werden, dass in diesen Systemen tertiäre Legierungen grundsätzlich synthetisierbar sind. Auf diese wird allerdings in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

In den folgenden Abschnitten werden die Herstellungsprozesse der binären Legierungen NiCo, NiFe und CoFe beschrieben.

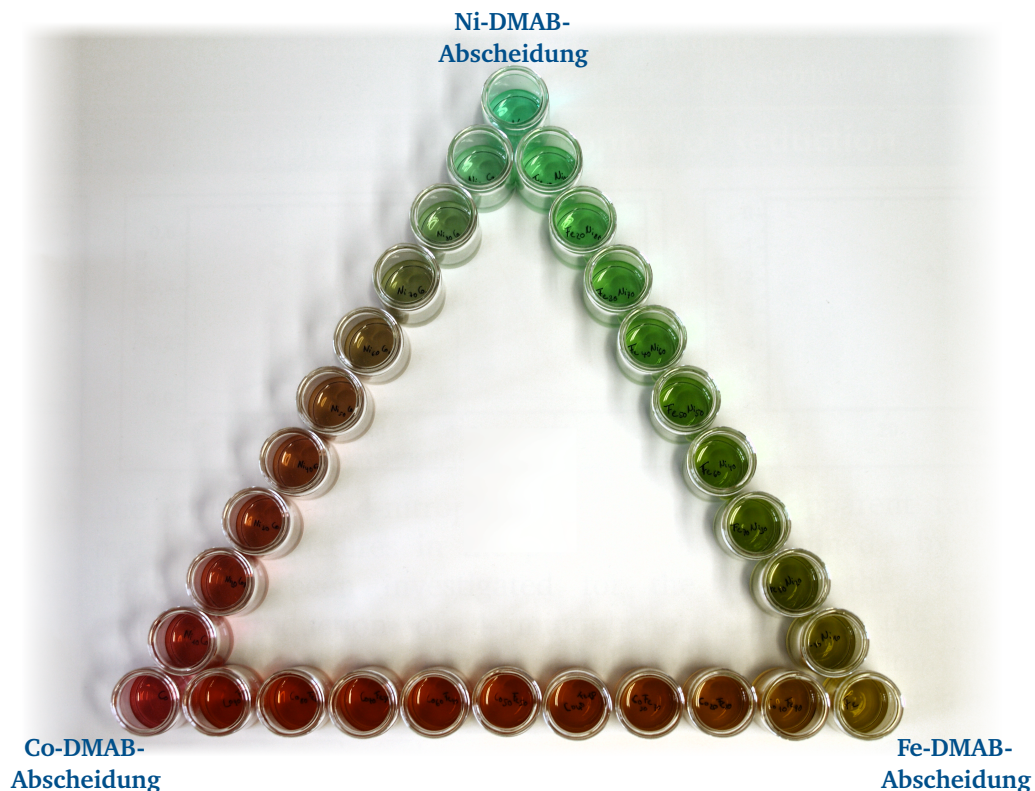


Abbildung 4.47.: Aufnahme der farblich unterschiedlichen Legierungselektrolyte in den Systemen NiCo, NiFe und CoFe. Je nach Zusammensetzung des Elektrolyten verändert sich die Farbe. In den Ecken des Farbdreiecks befinden sich die Abscheidungselektrolyte der reinen Metalle.

4.2.2.1 Nickel-Cobalt-Nanoröhren

Das System Nickel-Cobalt ist von den drei Legierungen das einfachste System, weil kein Eisen abgeschieden werden muss. Sowohl die Abscheidung von Ni-Nanoröhren als auch von Co-Nanoröhren lassen sich jeweils gut mit dem Reduktionsmittel DMAB durchführen (siehe Abbildung 4.48). Dementsprechend ist die Legierungsbildung für die DMAB-basierte Abscheidung einfach durchführbar.

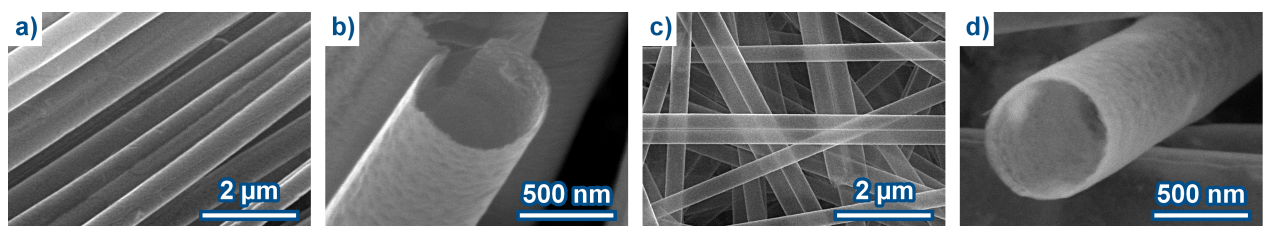


Abbildung 4.48.: REM-Aufnahme von a) und b) Ni- und c) und d) Co-Nanoröhren, die mit DMAB als Reduktionsmittel synthetisiert wurden.

Hierfür wird die Grundzusammensetzung der Abscheidungslösung unverändert gelassen, das heißt die Summe der Metallsalze übersteigt die Konzentration von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nicht. Die in Tabelle 4.12 verwendeten Zusammensetzungen der Abscheidungslösungen werden für die unterschiedlichen Legierungen genutzt. Je nach Abscheidungsdauer und verwendetem Templat können die geometrischen Abmessungen der Röhren variieren. In Abbildung 4.49 sind exemplarisch Röhren aus den Abscheidungslösungen $\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,20}$, $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$ und $\text{Ni}_{0,20}\text{Co}_{0,80}$ und die dazugehörigen EDX-Spektren gezeigt.

Tabelle 4.12.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Nickel- und Cobaltsulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	c(Ni ²⁺ -Ionen) / mol · l ⁻¹	c(Co ²⁺ -Ionen) / mol · l ⁻¹	c(Trinatriumcitrat Dihydrat) / mol · l ⁻¹	c(DMAB) / mol · l ⁻¹
Ni ₁	0,10	0,00	0,1	0,1
Ni _{0,90} Co _{0,10}	0,09	0,01	0,1	0,1
Ni _{0,80} Co _{0,20}	0,08	0,02	0,1	0,1
Ni _{0,70} Co _{0,30}	0,07	0,03	0,1	0,1
Ni _{0,60} Co _{0,40}	0,06	0,04	0,1	0,1
Ni _{0,50} Co _{0,50}	0,05	0,05	0,1	0,1
Ni _{0,40} Co _{0,60}	0,04	0,06	0,1	0,1
Ni _{0,30} Co _{0,70}	0,03	0,07	0,1	0,1
Ni _{0,20} Co _{0,80}	0,02	0,08	0,1	0,1
Ni _{0,10} Co _{0,90}	0,01	0,09	0,1	0,1
Co ₁	0,00	0,10	0,1	0,1

Durch die Integration der Signale der K_α-Peaks der beteiligten Elemente (Co und Ni) und den Vergleich der Integralgrößen können die Zusammensetzungen der Legierungen bestimmt werden. Hierfür wird erneut Gleichung 4.1 verwendet. Dazu werden EDX-Messungen an mehreren Stellen der Probe durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt. Für die Röhren, die aus einer Ni_{0,80}Co_{0,20}-Abscheidungslösung synthetisiert werden, ergibt sich zum Beispiel eine Legierungszusammensetzung von Ni₂₈Co₇₂. Wie zu erkennen ist, steigt die Co-Konzentration in der Legierung bereits für geringe Co-Konzentrationen in der Abscheidungslösung stark an. Dies liegt an der präferierten Abscheidung von Co, die durch das geringere Überpotential von Co im Vergleich zu Ni (Co: -0,832 V vs. Hg | Hg₂Cl₂-Elektrode (Kalomelelektrode; saturated calomel electrode: SCE) und Ni: -0,866 V vs. SCE^[154]) in der DMAB-Abscheidung begründet ist. Es ist daher schwierig, geringe Cobalt-Konzentrationen in der Legierung zu erhalten. Die Entwicklung der Cobalt-Konzentration in der Legierung (at% Co Legierung) über die Cobaltionen-Konzentration im Elektrolyten (% [Co²⁺]/([Co²⁺] + [Ni²⁺])) im Elektrolyt) ist in Abbildung 4.50 aufgetragen.

Des Weiteren können die Legierungen auch mittels Hydrazin als Reduktionsmittel abgeschieden werden. Allerdings ist es nicht möglich, reine Co-Nanoröhren herzustellen, was an der schlechteren Reduzierbarkeit von Cobalt durch Hydrazin liegt^[154]. Das Überpotential von Co in der Hydrazin-Abscheidung beträgt -0,940 V vs. SCE während es im Fall von Ni bei -0,871 V vs. SCE liegt. Diese Differenz ist ausschlaggebend dafür, dass Co mit der verwendeten Abscheidungslösung nicht alleine reduziert werden kann. In einer Legierung mit Nickel ist dies dennoch möglich. So lässt sich beispielsweise eine Legierung aus Ni₈₉Co₁₁ mit einer Abscheidungslösung, die 0,04 M Nickelsulfat Heptahydrat und 0,004 M Cobaltsulfat Heptahydrat enthält, synthetisieren. Die Zusammensetzung der Legierung wird mit EDX-Messungen bestimmt. In Abbildung 4.51 sind Röhren der reinen Ni-Hydrazin-Abscheidung (4.51a)), sowie der Ni₈₉Co₁₁-Legierung (4.51b)) gezeigt.

Aus den unterschiedlichen Wandstärken der in Abbildung 4.51 gezeigten Nanoröhren bei gleicher Abscheidungsdauer (180 min bei 80 °C) kann auf eine Reaktionsverlangsamung durch die Zugabe von Cobalt in die Abscheidungslösung geschlossen werden. Die Wandstärke der Nickel-Röhren beträgt (235±4) nm bei einem Durchmesser von (844±3) nm. Im Fall der Ni₈₉Co₁₁-Legierung sind die Wände bei gleichem Durchmesser lediglich (143±4) nm dick. Somit reduziert sich die Abscheidungsrate von ungefähr 1,3 nm · min⁻¹ bei der Ni-Abscheidung auf ca. 0,8 nm · min⁻¹ im Fall der Legierungsabscheidung. Des Weiteren ist eindeutig zu erkennen, dass die Strukturen im Vergleich zu denen aus den Abbildungen 4.48 und 4.49, welche mit DMAB als Reduktionsmittel synthetisiert werden, aus größeren Kristalliten aufgebaut sind und somit eine deutlich rauere Struktur Oberfläche aufweisen. Da auf Basis von Hydrazin und der gewählten Zusammensetzung der Abscheidungslösung keine reinen Co-Nanoröhren hergestellt werden können und

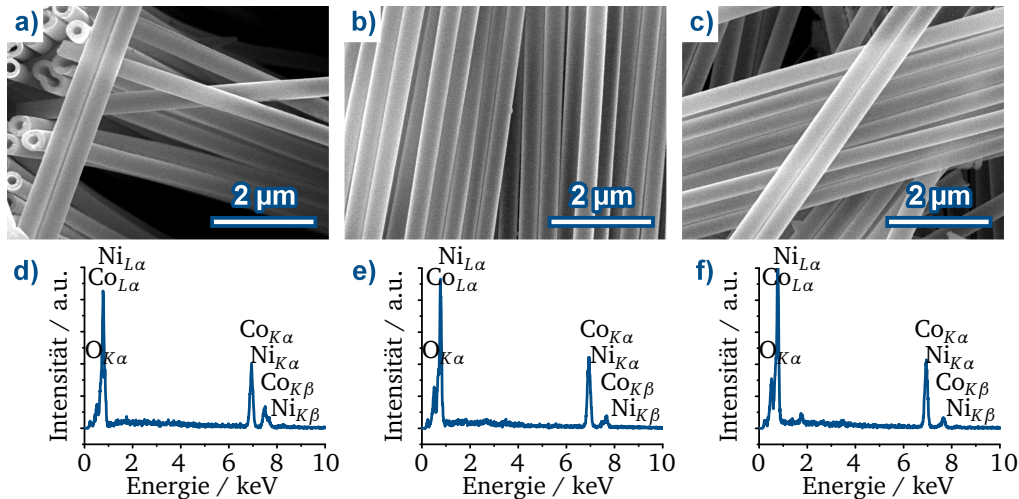


Abbildung 4.49.: REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher NiCo-Legierungsabscheidungslösungen. a), b) und c) sind die REM-Aufnahmen, während d), e) und f) die zugehörigen EDX-Messungen widerspiegeln. a) und d) korrespondieren zu einer Ni_{0,80}Co_{0,20}-, b) und e) zu einer Ni_{0,50}Co_{0,50}- und c) und f) zu einer Ni_{0,20}Co_{0,80}-Abscheidungslösung.

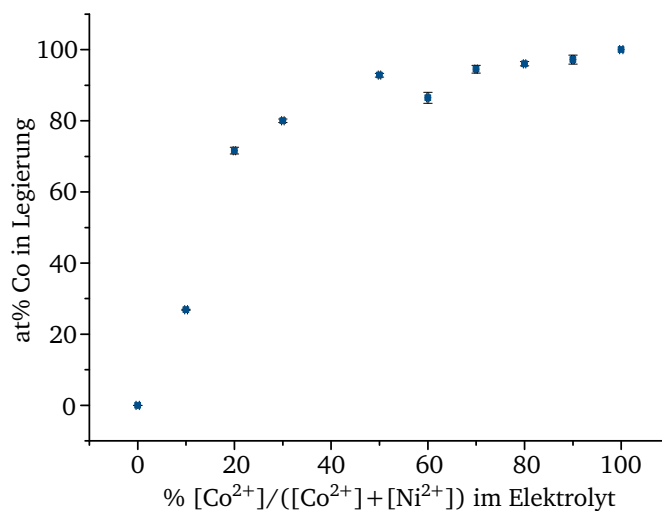


Abbildung 4.50.: Auftragung des Cobalt-Gehalts der abgeschiedenen NiCo-Legierung in Abhängigkeit der Co²⁺-Konzentration der Abscheidungslösung.

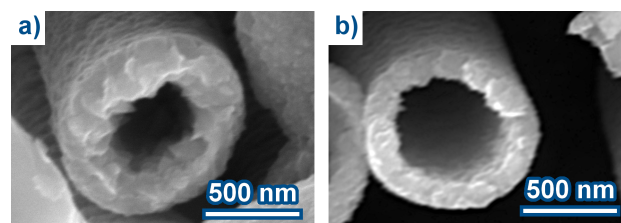


Abbildung 4.51.: REM-Aufnahme einer Nanoröhre aus a) Ni und b) Ni₈₉Co₁₁.

zusätzlich dazu die Abscheidungsrate durch die Zugabe von geringen Cobaltmengen in die Abscheidungslösung stark reduziert wird, wird im weiteren Verlauf der Arbeit hauptsächlich die Abscheidung von NiCo-Nanoröhren mit DMAB als Reduktionsmittel durchgeführt.

4.2.2.2 Nickel-Eisen-Nanoröhren

Die Legierungen aus Nickel und Eisen sind bei geringen Eisengehalten im Elektrolyt ohne Probleme synthetisierbar. Steigt der Eisenanteil, so verändert sich zum einen die Stabilität der Abscheidungslösung, zum anderen ist die Abscheidungsreaktion deutlich gehemmt und kommt bei zu hohen Eisengehalten sogar völlig zum Erliegen. Dies ist in der unedlen Natur des Eisens begründet, welches dazu neigt, eher oxidiert als reduziert zu werden. Dementsprechend lässt sich Eisen relativ schlecht mit Hydrazin sowie DMAB als Reduktionsmittel aus wässrigen Lösungen abscheiden, während Nickel mit beiden Reduktionsmitteln sehr gut abscheidbar ist. Mit Hilfe einer 0,3 M Natriumborhydridlösung lassen sich zumindest Eisen-Nanoröhrenstümpfe abscheiden, siehe Abbildung 4.52.

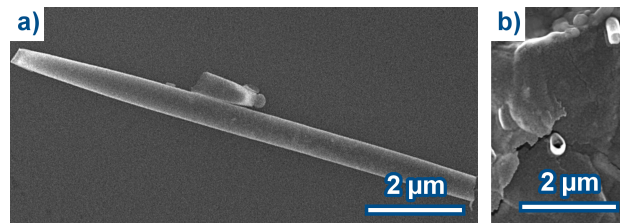


Abbildung 4.52.: REM-Aufnahme der Fe-Nanoröhrenstümpfe a) längster gefundener Nanoröhrenstumpf ca. 9 µm lang und b) am Oberflächenfilm angewachsene kurze Stümpfe.

Auch bei dieser Legierung wird eine Variation der Zusammensetzung durchgeführt; das Vorgehen dabei ist das gleiche wie im Fall von NiCo-Röhren. Die in Tabelle 4.13 aufgeführten Abscheidungszusammensetzungen werden für die Synthese der Legierungen basierend auf dem Reduktionsmittel DMAB verwendet. Hier können je nach Abscheidungs-dauer und verwendetem Templat die geometrischen Abmessungen der Röhre etwas variieren. In Abbildung 4.53 sind exemplarisch Röhren aus den Abscheidungslösungen $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$, $\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}$, sowie $\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}$ mit den dazugehörigen EDX-Spektren dargestellt. Eindeutig erkennbar ist, dass mit höheren Eisengehalten die Wandstärke der Nanoröhren immer weiter abnimmt und die Strukturen instabiler werden.

Tabelle 4.13.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Nickel- und Eisensulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	$c(\text{Ni}^{2+}\text{-Ionen})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+}\text{-Ionen})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Trinatriumcitrat Dihy-})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{DMAB})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Ni_1	0,10	0,00	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}$	0,09	0,01	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$	0,08	0,02	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}$	0,07	0,03	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}$	0,06	0,04	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}$	0,05	0,05	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60}$	0,04	0,06	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}$	0,03	0,07	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}$	0,02	0,08	0,1	0,1
$\text{Ni}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}$	0,01	0,09	0,1	0,1
Fe_1	0,00	0,10	0,1	0,1 + 0,3 M NaBH_4

Mit Hilfe der gemessenen EDX-Spektren wird über den Vergleich der Integrale der K_α -Peaks der beteiligten Elemente (Ni und Fe) die Zusammensetzung der Legierung bestimmt (siehe Gleichung 4.3). Für Röhren, die mit einer $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$ -Abscheidungslösung hergestellt werden, ergibt sich beispielsweise eine Legierungszusammensetzung von $\text{Ni}_{57}\text{Fe}_{43}$. Wie

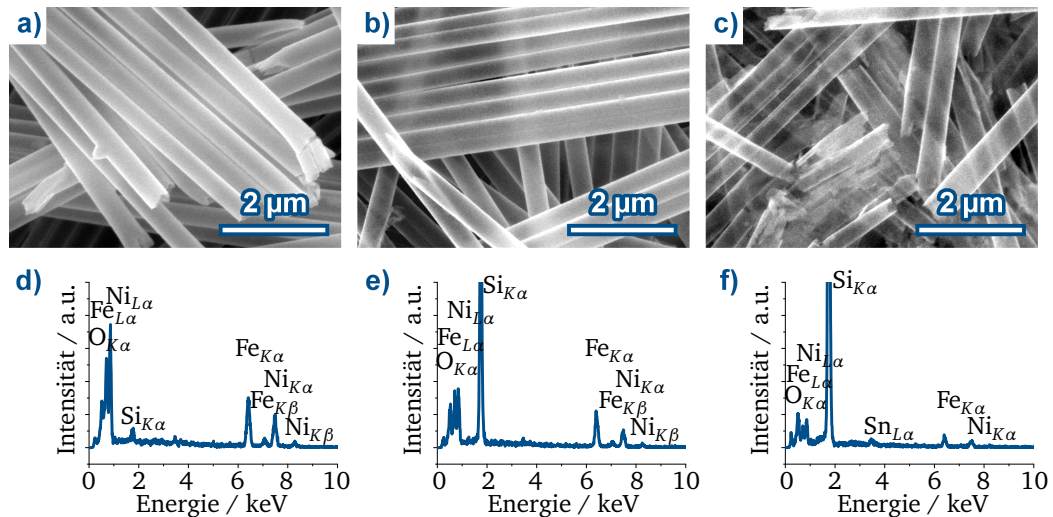


Abbildung 4.53.: REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher NiFe-Legierungsabscheidungslösungen. a), b) und c) zeigen die REM-Aufnahmen, während d), e) und f) die zugehörigen EDX-Messungen widerspiegeln. a) und d) korrespondieren zu einer $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$, b) und e) zu einer $\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}$ und c) und f) zu einer $\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}$ -Abscheidungslösung.

zu erkennen ist, steigt die Eisen-Konzentration in der Legierung etwas schneller an als in der Abscheidungslösung. Allerdings kommt es bei steigenden Eisen-Konzentrationen in der Abscheidungslösung zu einem Sättigungsverhalten des Eisengehaltes in der Legierung. Dies kann anhand der Abscheidungskalibrierungskurve in Abbildung 4.54 beobachtet werden. Zu erkennen ist, dass trotz weiterer Erhöhung der Eisen-Konzentration in der Abscheidungslösung ab einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}$ kein weiterer Anstieg des Eisengehaltes in der Legierung auftritt. Dieses Verhalten ist auf die Komplexität der Eisen-Abscheidung zurückzuführen, für die DMAB als Reduktionsmittel nicht ausreicht. Um höhere Eisengehalte einstellen zu können, ist eine veränderte Zusammensetzung der Abscheidungslösung und vor allem ein anderes Reduktionsmittel notwendig.

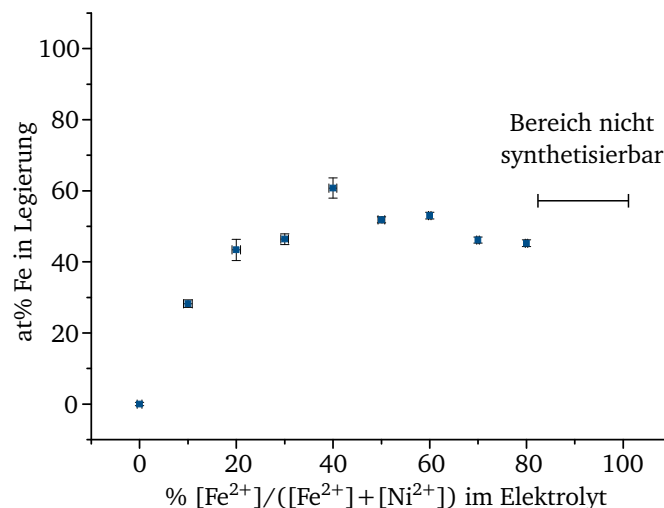


Abbildung 4.54.: Auftragung des Eisengehalts der abgeschiedenen NiFe-Legierung in Abhängigkeit der Fe^{2+} -Konzentration der Abscheidungslösung.

Neben der Abscheidung der Legierungen mittels DMAB als Reduktionsmittel besteht auch die Möglichkeit, Hydrazin zu verwenden. Wie bereits bei NiCo-Nanoröhren für Co beschrieben, ist es auch hier nicht möglich, reine Fe-Nanoröhren mittels dieser Abscheidungsroute zu synthetisieren. In einer Legierung mit Nickel ist die gleichzeitige Abscheidung allerdings möglich. So kann beispielsweise eine Legierung aus $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ aus einer Abscheidungslösung aus 0,04 M Ni-

ckelsulfat Heptahydrat und 0,004 M Eisensulfat Heptahydrat synthetisiert werden. Die erhaltene Zusammensetzung der Legierung wird mittels EDX-Messungen bestimmt. Wie aber bereits an dem geringen Eisenanteil in dieser Probe zu erkennen ist, lässt sich das Eisen auch unter diese Bedingungen relativ schlecht reduzieren. In Abbildung 4.55 sind aus Hydrazin-Abscheidungslösungen hergestellte Ni- (a)) und Ni₉₅Fe₀₅-Röhren (b)) abgebildet.

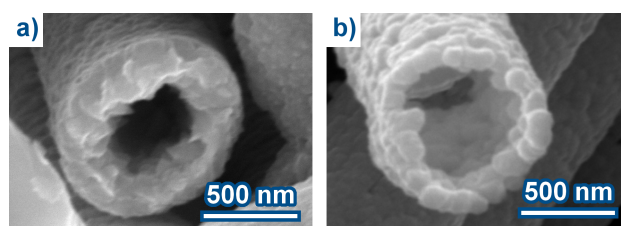


Abbildung 4.55.: REM-Aufnahme einer Nanoröhre aus a) Ni und b) Ni₉₅Fe₀₅.

Allein die unterschiedlichen Wandstärken der beiden Röhren in Abbildung 4.55 bei gleicher Abscheidungszeit (180 min bei 80 °C) weisen auf eine Veränderung der Reaktionsrate (Abscheidungsrate) hin. Somit verlangsamt sich die Abscheidung mit zunehmendem Eisengehalt. Die Nickel-Röhre in Abbildung 4.55a) hat eine Wandstärke von (235±4) nm bei einem Durchmesser von (844±3) nm. Im Unterschied dazu hat die Ni₉₅Fe₀₅-Röhre aus Abbildung 4.55b) bei gleichem Durchmesser lediglich eine Wandstärke von (113±6) nm. Somit reduziert sich die Abscheidungsrate von 1,3 nm · min⁻¹ auf ca 0,6 nm · min⁻¹ und halbiert sich folglich durch die Zugabe von 10% Eisensulfat Heptahydrat.

Zusätzlich ist zu erkennen, dass die eisenhaltige Struktur eindeutig aus einzelnen Partikeln aufgebaut ist und sich eine sehr raue Röhrenwand bildet. Im Vergleich zu den anderen Hydrazin-Abscheidungen von reinem Ni und NiCo konnte zwar die Tendenz zur Ausbildung von einzelnen Partikeln beobachtet werden, aber durch die weitere Reduktion der Reaktionsrate ist dieser Charakter bei der NiFe-Abscheidung stärker ausgeprägt.

Durch die Wahl von Hydrazin können nur sehr geringe Eisengehalte eingestellt werden, was Hydrazin als Reduktionsmittel eher ungeeignet macht. Zusätzlich dazu ist die Röhrenoberfläche sehr rau und die Röhren haben allgemein einen eher granularen Aufbau, was für das magnetische Verhalten voraussichtlich von Nachteil sein wird. Dementsprechend werden für diese Arbeit hauptsächlich die Abscheidungen auf Basis von DMAB als Reduktionsmittel verwendet, da sich mit Hilfe dieser ein deutlich größerer Zusammensetzungsraum von NiFe abbilden lässt.

4.2.2.3 Cobalt-Eisen-Nanoröhren

Das System Cobalt-Eisen ist von den drei Legierungssystemen das komplizierteste beziehungsweise das am schwierigsten zu synthetisierende. Für dieses System ist auch nur DMAB als Reduktionsmittel von den beiden untersuchten verwendbar, da unter Verwendung von Hydrazin weder reines Co noch reines Fe abgeschieden werden kann. Wird DMAB als Reduktionsmittel verwendet, ist die Abscheidung von reinem Cobalt ohne Probleme möglich, jedoch Eisen benötigt zusätzliche Hilfsmittel, wie beispielsweise ein zusätzliches und stärkeres Reduktionsmittel. Im Fall der gleichzeitige Abscheidung von Eisen in Cobalt-Elektrolyten ist dies bis zu einem Eisengehalt von 50% im Elektrolyten gut durchführbar. Bei höheren Eisenanteilen sind die Abscheidungslösungen auch noch stabil, allerdings reicht die Reduktionskraft des DMABs nicht aus, um Nanoröhren zu synthetisieren. Die Bezeichnungen und Zusammensetzungen der erfolgreichen Abscheidungslösungen sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Durch die Variation der Zusammensetzung der Abscheidungslösung kommt es zu verschiedenen Legierungszusammensetzungen. In Abbildung 4.56 sind beispielhaft REM-Aufnahmen dreier Legierungen und ihre EDX-Spektren dargestellt. Wie durch den Vergleich der drei REM-Aufnahmen festgestellt werden kann, reduziert sich die Reaktionsrate durch die Zugabe von Eisensulfat Heptahydrat deutlich, sodass die Röhren mit steigendem Eisengehalt immer dünner werden. Um den genauen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung der Legierung und dem Eisengehalt in der Abscheidungslösung zu ermitteln, werden die EDX-Spektren aller hergestellten Proben ausgewertet. Hierfür werden die Integrale der K_α-Peaks von Eisen und Cobalt miteinander verglichen und über Gleichung 4.3 der Eisenanteil bestimmt. Anschließend wird der Eisengehalt der Legierung über die Konzentration der Eisenionen in der Abscheidungslösung aufgetragen und

Tabelle 4.14.: Zusammensetzung und Bezeichnung der verwendeten Abscheidungslösungen basierend auf Cobalt- und Eisensulfat Heptahydrat.

Probenbezeichnung	$c(\text{Co}^{2+}\text{-Ionen})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+}\text{-Ionen})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{Trinatriumcitrat Dihy-})$ $\text{drat})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{DMAB})$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Co_1	0,10	0,00	0,1	0,1
$\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}$	0,09	0,01	0,1	0,1
$\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}$	0,08	0,02	0,1	0,1
$\text{Co}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}$	0,07	0,03	0,1	0,1
$\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}$	0,06	0,04	0,1	0,1
$\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}$	0,05	0,05	0,1	0,1

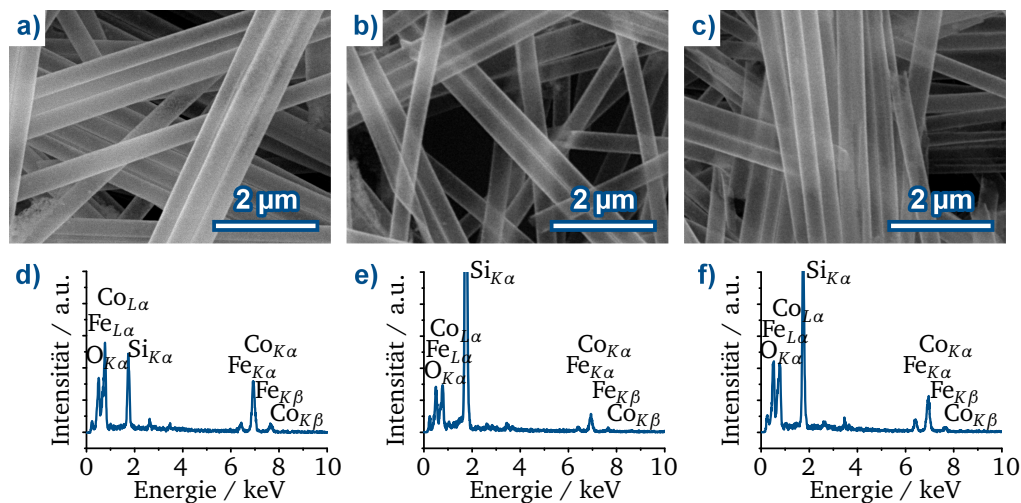


Abbildung 4.56.: REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von Nanoröhren dreier unterschiedlicher CoFe-Legierungsabscheidungslösungen. a), b) und c) zeigen die REM-Aufnahmen, während d), e) und f) die zugehörigen EDX-Messungen widerspiegeln. a) und d) korrespondieren zu einer $\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}$, b) und e) zu einer $\text{Co}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}$ - und c) und f) zu einer $\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}$ -Abscheidungslösung.

es ergibt sich eine Kalibrierungskurve, gezeigt in Abbildung 4.57. Bei dieser Auftragung ist auffällig, dass der Eisengehalt in der Legierung in keinem Fall über 20 at% steigt. Es stellt sich schnell eine Sättigung ein. So wird beispielsweise bei einer Fe^{2+} -Konzentration von 40% in der Abscheidungslösung lediglich ein Eisengehalt von 18,5 at% in der Legierung erhalten. Dies liegt an der bereits beschriebenen Problematik, Eisen mit DMAB abzuscheiden. Um höhere Eisengehalte herstellen zu können, wäre es notwendig, eine andere Zusammensetzung der Abscheidungslösung zu entwickeln, welche auf ein anderes Reduktionsmittel zurückgreift.

4.2.3 Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Messungen in diesem Abschnitt werden an Proben, die mit DMAB als Reduktionsmittel hergestellt wurden, durchgeführt. Dadurch steht ein größerer Parameterraum für die Variation der Zusammensetzung im Vergleich zu den Synthesen mit Hydrazin, bei denen nur nickelbasierte Legierungen hergestellt werden können, zur Verfügung. Es ist zu beachten, dass durch die Verwendung von DMAB als Reduktionsmittel kein reines Metall abgeschieden wird, sondern immer geringe Mengen Bor in der Struktur eingelagert werden. Als erstes werden die magnetischen Eigenschaften von NiB und CoB untersucht. Da FeB nicht mit dieser Methode hergestellt werden kann, muss auf diesen Vergleich verzichtet werden. In Abbildung 4.58 wird die magnetische Antwort der Nanoröhrenensembles auf ein variables äußeres

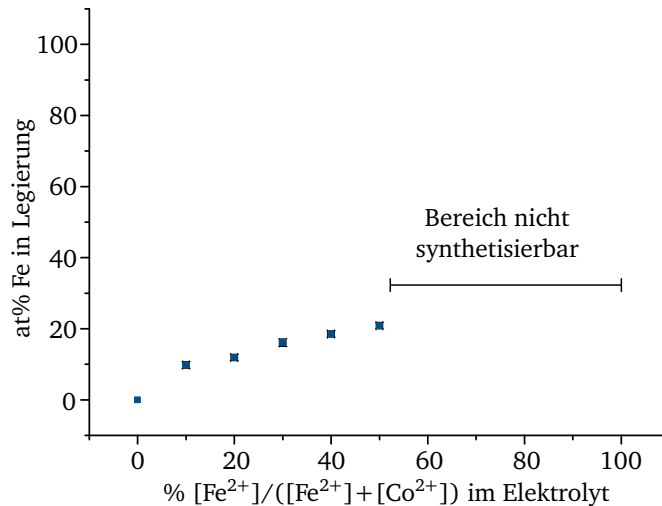


Abbildung 4.57.: Auftragung des Eisengehalts der abgeschiedenen CoFe-Legierung in Abhängigkeit der Fe^{2+} -Konzentration der Abscheidungslösung.

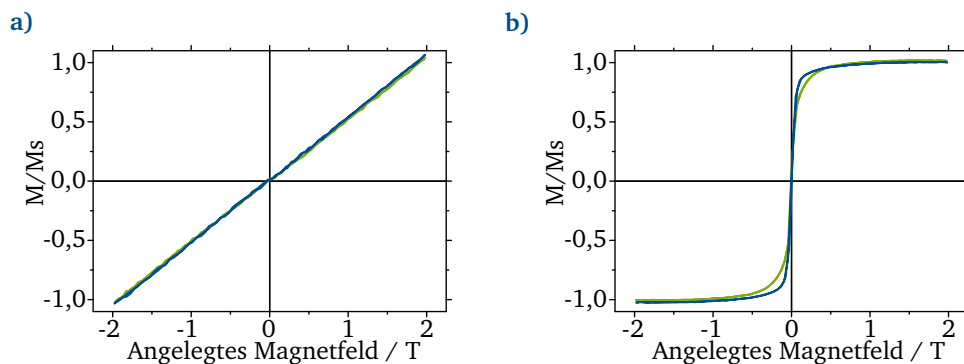


Abbildung 4.58.: Auftragung der Daten der Magnetometermessung für a) NiB- und b) CoB-Nanoröhren in einem Templat mit der Fluenz $1 \cdot 10^8 \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einem Porendurchmesser von 650 nm. Die blaue Kurve stellt die Messung parallel zur Röhrenachse und die grüne die Messung senkrecht zur Röhrenachse dar.

Magnetfeld dargestellt. Hierbei ist auffällig, dass NiB-Nanoröhren ein paramagnetisches Verhalten (Abbildung 4.58a)) und CoB die für ferromagnetische Materialien typische Hysteresekurve zeigen (Abbildung 4.58b)).

Das paramagnetische Verhalten der NiB-Nanoröhren lässt sich anhand der Elektronenkonfiguration erklären. Im Fall des NiB ist das 3d Band voll besetzt^[207]. CoB hat kein voll besetztes 3d Band und verhält sich deshalb ferromagnetisch^[207]. Wird ein anderes Metall zu NiB hinzulegiert, ändert sich das Verhalten des Gesamtmaterials und es wird ferromagnetisch.

Um diesen starken Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, werden Proben mit verschiedenen Konzentrationen aus den drei Legierungssystemen NiCoB, NiFeB und CoFeB vermessen. Hierfür sind die remanente Magnetisierung und die Koerzitivfeldstärke über die Zusammensetzung der drei Systeme aufgetragen.

Wie bereits beschrieben verhält sich reines NiB paramagnetisch und reines CoB ferromagnetisch. Im Legierungssystem NiCoB steigt sowohl die remanente Magnetisierung (Abbildung 4.59a)) als auch die Koerzitivfeldstärke (Abbildung 4.59b)) mit dem Co-Gehalt in der Legierung deutlich an. Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen der NiCo-Nanodrähte überein, wobei die erhaltenen Koerzitivfeldstärken bei den Drähten deutlich höher sind (vergleiche Abschnitt 4.1.3). Dies kann auf die unterschiedliche Geometrie und die unterschiedlichen Abmessungen zurückgeführt werden.

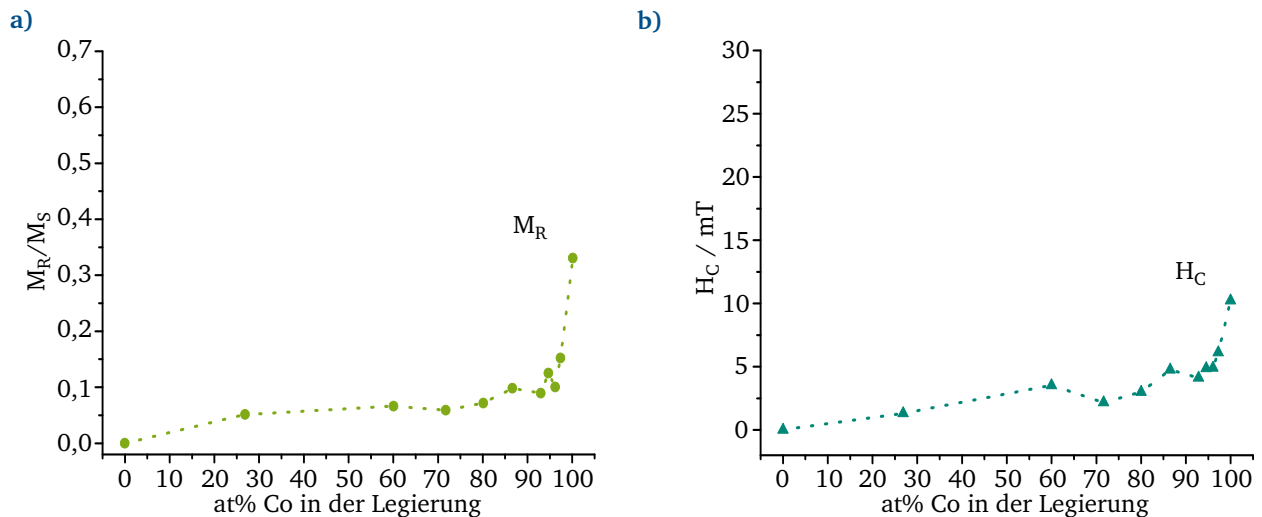


Abbildung 4.59.: Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Cobaltgehalt in NiCoB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C .

Im Legierungssystem NiFeB steigt die remanente Magnetisierung im Untersuchungsraum mit steigendem Eisengehalt deutlich an (Abbildung 4.60a)). Das Maximum ist bei einem Eisengehalt von 53% erreicht. Auch die Koerzitivfeldstärke ist bei dieser Zusammensetzung am höchsten (Abbildung 4.60b)). Im Vergleich zu allen anderen untersuchten Legierungssystemen sind die magnetischen Kennwerte der NiFe-Proben höher.

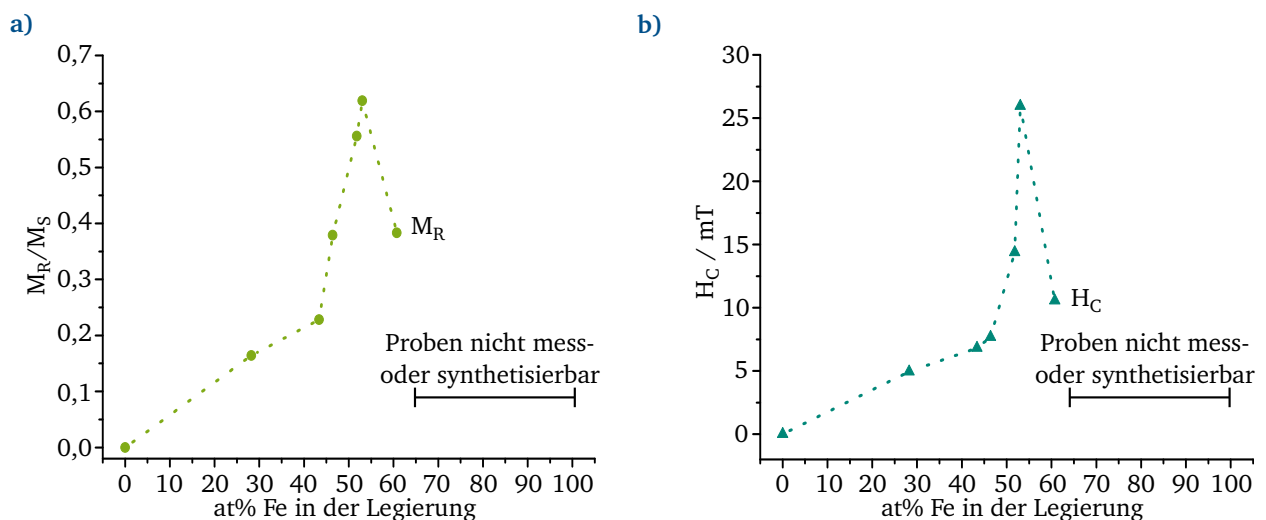


Abbildung 4.60.: Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Eisengehalt in NiFeB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C .

Im Fall von CoFeB schwanken die magnetischen Kennwerte um den Wert von CoB. Aufgrund des schmalen Zusammensetzungsfensters der mittels dieser Abscheidung herstellbaren Legierungen ist es nicht möglich, einen klaren Trend der Messwerte abzuleiten, siehe Abbildungen 4.61a) und b). Grundsätzlich sind die erzielten magnetischen Kennwerte für die Röhren aus CoFeB höher als die der Legierung NiCoB.

Es ist auffällig, dass sich die Trends und magnetischen Kennwerte der Nanoröhren zum Großteil deutlich von denen der Nanodrähte unterscheiden (siehe Abschnitt 4.1.3). Zum einen ist dafür die unterschiedliche Größenordnung der Strukturen verantwortlich, was durch den Einfluss des äußeren Durchmessers der Nanodrähte auf die magnetischen Eigenschaften gezeigt wurde. Zum anderen verursacht die Geometrie der Hohlstruktur andere Magnetisierungsprozesse, die nicht entlang der Strukturachse stattfinden [14, 182, 208]. Diese Prozesse werden unter anderem von der Wandstärke der Strukturen beeinflusst.

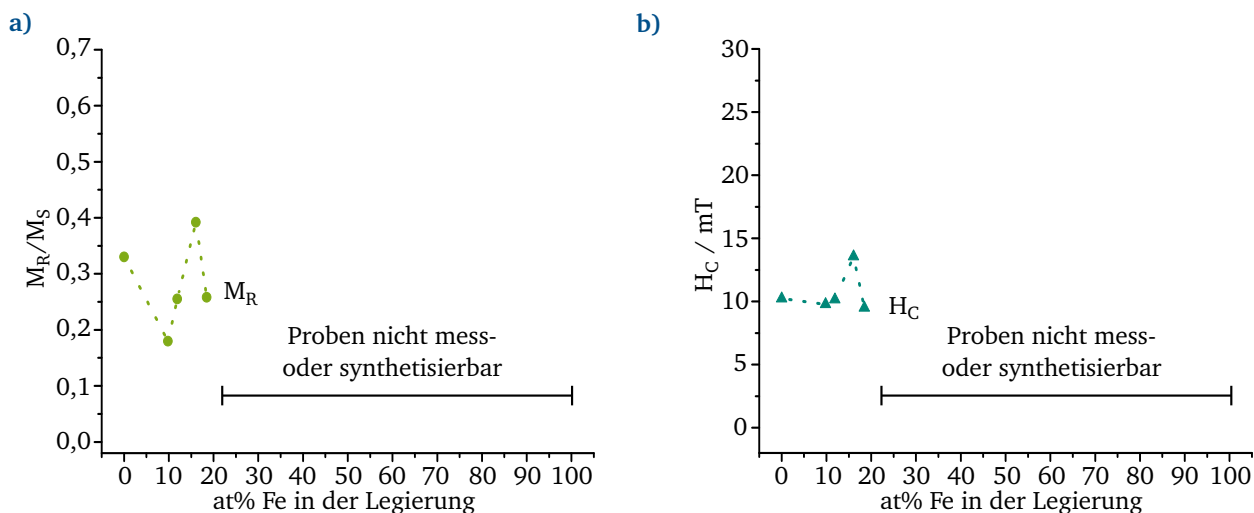


Abbildung 4.61.: Auftragung der magnetischen Eigenschaften parallel zur Röhrenachse über den Eisengehalt in CoFeB-Nanoröhren a) M_R und b) H_C .

4.2.4 Einfluss des verwendeten Reduktionsmittels auf die magnetischen Eigenschaften

Um den Einfluss von Hydrazin im Vergleich zu DMAB auf die magnetischen Eigenschaften zu zeigen, werden an dieser Stelle einige Ergebnisse von Hydrazin-reduzierten Proben vorgestellt und verglichen. Wie in Abschnitt 4.2.1.2 bereits am Beispiel von Nickel-Nanoröhren gezeigt, ergibt sich durch unterschiedliche Reduktionsmittel eine andere Kristallstruktur. Im Fall der Abscheidung mittels Hydrazin ergeben sich kristalline Strukturen. Unter Verwendung von DMAB werden semi-amorphe bzw. nanokristalline Strukturen erhalten, deren breiter Reflex auch zu den borhaltigen Phasen passt. Aufgrund der kleinen Kristallitgröße sind Röhren, die mit Hilfe von DMAB hergestellt werden, deutlich glatter und bilden das Templat perfekt ab, während die hydrazinbasierten Röhren eher eine grobkörnige Struktur aufweisen. Dies kann auch im Vergleich der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.62 erkannt werden.

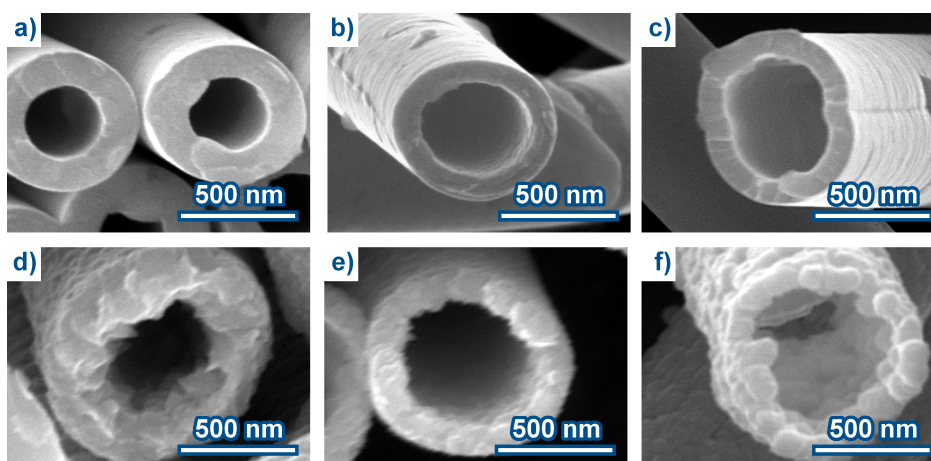


Abbildung 4.62.: REM-Aufnahmen legierter Nanoröhren, die durch die Verwendung unterschiedlicher Reduktionsmittel hergestellt wurden. a), b) und c) zeigen die Nanoröhren, die mit DMAB als Reduktionsmittel hergestellt wurden, während d), e) und f) die Nanoröhren zeigen, welche mittels Hydrazin synthetisiert wurden. a) und d) korrespondieren zu einer Ni-, b) und e) zu einer $Ni_{0,90}Co_{0,10}$ - und c) und f) zu einer $Ni_{0,90}Fe_{0,10}$ -Abscheidungslösung.

Grundlegend ist in Anbetracht der unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften auch ein anderes magnetisches Verhalten zu erwarten. Um dieses zu ermitteln, werden VSM Untersuchungen durchgeführt. Die dabei gemessenen Hysteresekurven sind in Abbildung 4.63 dargestellt. Auffällig ist der Unterschied zwischen den beiden Nickel-Nanoröhren-Proben

(Abbildung 4.63a) und d). Während die Nickel-Röhren, die mit DMAB als Reduktionsmittel hergestellt wurden, ein paramagnetisches Verhalten aufweisen, ergibt sich für die Nickel-Röhren, welche mit Hydrazin synthetisiert wurden, eine ferromagnetische Hysteresekurve. Die Ursache für die fehlende Hysterese ist im Fall der DMAB Nickel-Röhren die Anwesenheit von Bor in der Struktur^[209]. Die Literatur beschreibt dieses paramagnetische Verhalten und begründet dies durch die Abwesenheit von Leerstellen im 3d Band. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die eingelagerten Bor-Atome ihre Elektronen dem Metallgitter zur Verfügung stellen^[207]. Zwar liegt im vorliegenden Fall nicht ausschließlich NiB vor, dennoch tritt ein eindeutiges paramagnetisches Verhalten bei diesen Röhren auf.

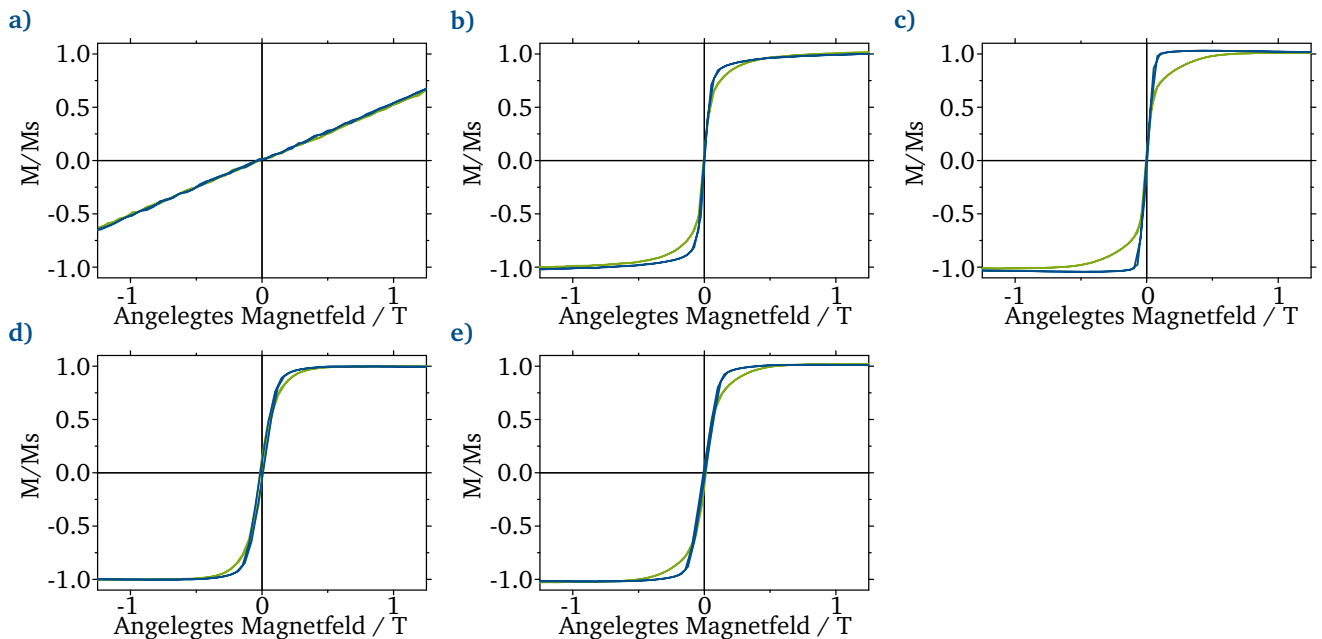


Abbildung 4.63.: Auftragung der Hysteresekurven legierten Nanoröhren, die mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln hergestellt wurden. a), b) und c) zeigen die Kurven der Nanoröhren, die mit DMAB als Reduktionsmittel in Templaten mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^8$ Ionen·cm⁻² und einem Porendurchmesser von 650 nm hergestellt wurden, während d) und e) die Hysterese der Nanoröhren, welche mittels Hydrazin in Templaten mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^8$ Ionen·cm⁻² und einem Porendurchmesser von 850 nm synthetisiert wurden, abbilden. a) und d) korrespondieren zu Röhren aus einer Ni-, b) und e) zu Röhren aus einer Ni_{0,90}Co_{0,10}- und c) zu Röhren einer Ni_{0,90}Fe_{0,10}-Abscheidungslösung.

Die reinen und kristallinen Nickel-Röhren, die mit Hydrazin als Reduktionsmittel synthetisiert werden, zeigen hingegen das zu erwartende, jedoch schmale, ferromagnetische Hystereseverhalten. So wird hier eine Koerzitivfeldstärke von 0,010 T verzeichnet und eine remanente Magnetisierung von $0,09 \cdot M_S$. Diese Ergebnisse ordnen die Ni-Strukturen als eher weichmagnetisches Material ein.

Ein Unterschied in den magnetischen Eigenschaften lässt sich auch bei den NiCo Legierungen erkennen (vergleiche Abbildung 4.63b) und e)). Die Koerzitivfeldstärke der beiden Proben ist sehr gering, allerdings erreicht die mit Hydrazin synthetisierte Probe einen etwas mehr als doppelt so hohen Wert (0,0069 T) wie die mit DMAB synthetisierten Röhren (0,0031 T). Auch bei der Remanenz erreichen die kristallinen Nickel-Cobalt-Röhren einen etwas höheren Wert ($M_R = 0,064$ T) als die borhaltigen Röhren ($M_R = 0,053$ T).

Um ein Gesamtbild zu erhalten sind die magnetischen Kennwerte der vermessenen Proben in Tabelle 4.15 einander gegenübergestellt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die borhaltigen und somit nanokristallinen Strukturen durchschnittlich schwächere ferromagnetische Eigenschaften aufweisen als die rein metallischen und kristallinen Strukturen. Trotzdem lohnt sich für die leichte Kennwertverbesserung der deutliche Mehraufwand in der Synthese in keinem Fall. Deshalb wird im Fall von Nanoröhren hauptsächlich mit den borhaltigen Strukturen weitergearbeitet.

Tabelle 4.15.: Zusammenfassung der Kennwerte für die Reduktionsmittel Variation bei der Synthese der Ni-, NiCo- und NiFe-Nanoröhren.

Metall/Metalllegierung	Verwendetes Reduktionsmittel	H_C / T		M_R/M_S	
			\perp		\perp
Ni	Hydrazin	0,010	0,010	0,10	0,08
Ni/NiB	DMAB	0,000	0,000	0,00	0,00
NiCo	Hydrazin	0,007	0,007	0,07	0,05
NiCo/NiCoB	DMAB	0,003	0,003	0,05	0,05
NiFe/NiFeB	DMAB	0,004	0,003	0,07	0,05

4.2.5 Einfluss der Wandstärke auf die magnetischen Eigenschaften

Wie bereits aus Abschnitt 4.2.1.1 bekannt, ist ein weiterer sehr interessanter Parameter die Wandstärke, die durch die Abscheidungsdauer eingestellt werden kann. Voraussichtlich hat die Wandstärke neben der Erhöhung der mechanischen Stabilität auch ein Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Nanoröhren ^[210].

Wie genau die magnetischen Eigenschaften an die Wandstärke gekoppelt sind, soll in diesem Kapitel anhand des Beispiels von Eisen-Cobalt-Bor Nanoröhren mit einer Zusammensetzung von $Co_{88}Fe_{12}$ ermittelt werden. Hierfür werden vier Nanoröhrenproben mit unterschiedlicher Abscheidungsdauer (40 min, 120 min, 240 min und 300 min) und somit auch unterschiedlicher Wandstärke mittels SQUID-Messungen magnetisch charakterisiert. Dazu werden die Strukturwandstärken mittels REM und TEM vermessen, siehe Abbildung 4.64.

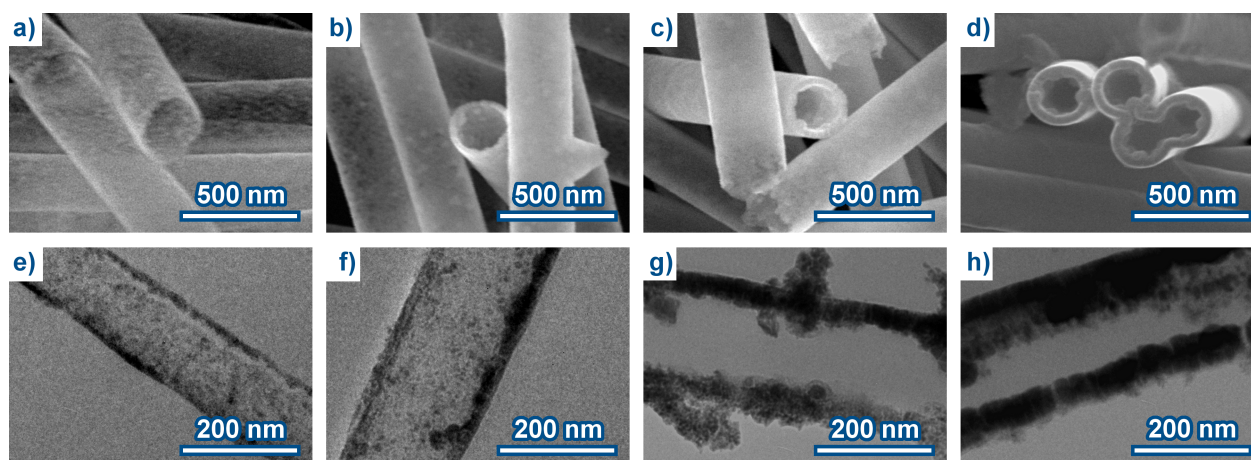


Abbildung 4.64.: REM- und TEM-Aufnahmen von CoFe-Nanoröhren mit unterschiedlicher Wandstärke. a), b), c) und d) zeigen die REM-Aufnahmen der Röhren, während e), f), g) und h) die zur jeweiligen Probe gehörenden TEM-Querschnitte abbilden. a) und e) korrespondieren zu einer Abscheidungszeit von 40 min und ergeben $(11,6 \pm 3,5)$ nm Wandstärke, b) und f) zu 120 min und $(20,4 \pm 3,2)$ nm, c) und g) zu 240 min und $(27,5 \pm 2,0)$ nm und d) und h) zu 300 min und $(48,4 \pm 7,0)$ nm.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ergeben sich für die unterschiedlichen Abscheidungszeiten unterschiedliche Wandstärken. So wird für eine 40 min dauernde Abscheidung eine Wandstärke von $(11,6 \pm 3,5)$ nm und für eine maximale Abscheidungsdauer von 300 min eine Wandstärken von $(48,4 \pm 7,0)$ nm erhalten.

Die magnetischen Eigenschaften sind aber nicht nur von der Wandstärke sondern auch von der Messrichtung abhängig, deshalb werden auch diese Proben ein Mal parallel und ein Mal senkrecht zur Röhrenachse vermessen. Die sich bei der Messung ergebenden Hystereskurven quer und parallel zur Röhre sind in Abbildung 4.65 dargestellt. Hierbei sind in Abbildung 4.65a) die magnetischen Eigenschaften der Probe mit den dünnsten Röhrenwänden und in Abbildung 4.65d) die der Probe mit den stärksten Wänden gezeigt.

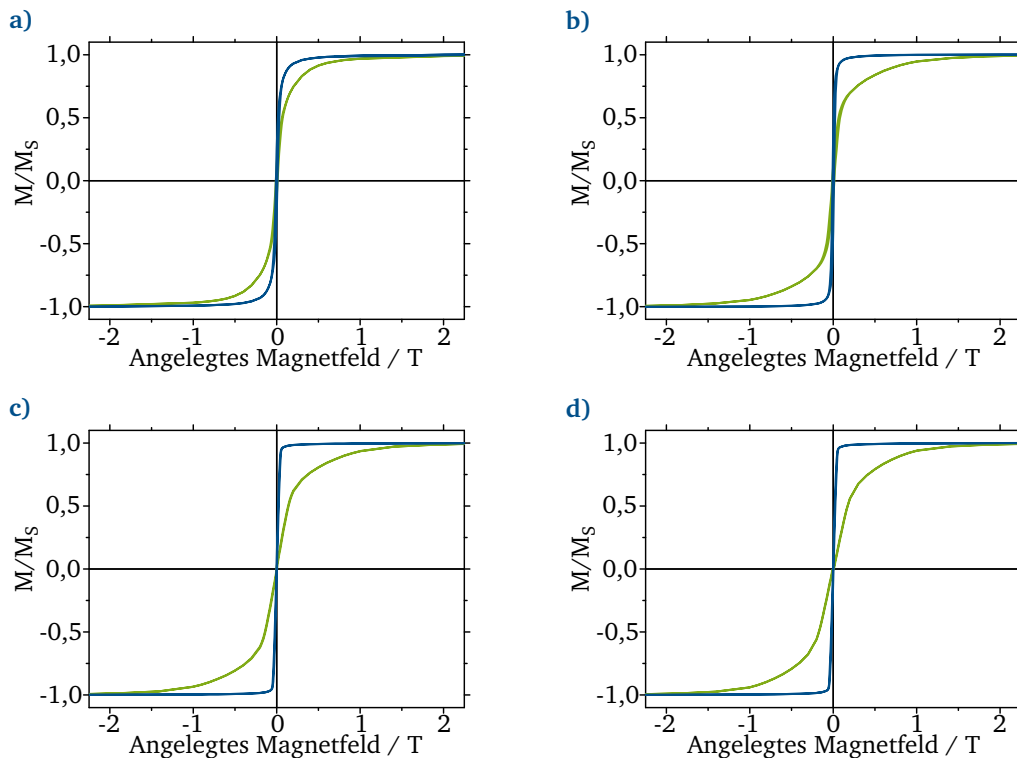


Abbildung 4.65.: Auftragung der Hysteresekurven von CoFe-Nanoröhren mit unterschiedlichen Wandstärken. a) zeigt das Verhalten von Röhren mit einer Wandstärke von $(11,6\pm3,5)$ nm, b) mit einer Wandstärke von $(20,4\pm3,1)$ nm, c) mit einer Wandstärke von $(27,5\pm2,0)$ nm und d) mit einer Röhrenwandstärke von $(48,4\pm7,0)$ nm.

Durch die jeweiligen Messungen parallel und senkrecht zur Röhrenachse kann festgestellt werden, dass mit steigender Wanddicke die Anisotropie und somit der Unterschied der Messsignale in die unterschiedlichen Richtungen größer wird. Die Koerzitivfeldstärke erreicht bei einer Wandstärke von $(20,4\pm3,2)$ nm ein Maximum. Auch die Remanenz zeigt sehr viel höhere Werte bei dünnwandigen im Vergleich zu dickwandigen Strukturen. Um die magnetischen Kennwerte besser vergleichen zu können, sind diese in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Abschließend ist festzustellen, dass die Röhrenwandstärke tatsächlich einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Nanoröhren hat. Durch abnehmende Wandstärken kann z.B. die Koerzitivfeldstärke verbessert werden. Jedoch sollten die Wandstärken auch nicht zu dünn werden, da die Koerzitivfeldstärke dann wieder abnimmt und die Strukturen mechanisch instabil werden. Auch die Remanenz steigt bei dünneren Wandstärken auch deutlich an, wohingegen die Anisotropie leicht abnimmt. In dieser Untersuchung wird eine Wandstärke von $(20,4\pm3,2)$ nm als die beste Wahl für die Zusammensetzung $\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$ ermittelt.

Tabelle 4.16.: Zusammenfassung der Kennwerte für die Röhrenwandstärken-Variation bei CoFe-Nanoröhren.

Röhrenwandstärke / nm	H_C / T		M_R / M_S		Anisotropiefeld H_{ani} / T
		\perp		\perp	
11,6±3,5	0,008	0,011	0,26	0,13	2,10
20,4±3,2	0,009	0,013	0,39	0,12	2,25
27,5±2,0	0,005	0,004	0,08	0,02	2,25
48,4±7,0	0,005	0,003	0,08	0,01	2,25

4.2.6 Aufklärung der magnetischen Domänenstruktur in zylindrischen Nanoröhren mit Hilfe von XMCD-PEEM

Über magnetische Nanoröhren gibt es bisher deutlich weniger Studien als vergleichsweise zu der Geometrie der Nanodrähte. Hauptsächlich werden magnetische Nanoröhren im Zusammenhang mit Biomedizin^[211] und Katalyse^[9,163] verwendet, während ihre magnetischen Eigenschaften nicht genau betrachtet werden. Dennoch scheinen magnetische Nanoröhren spezielle magnetische Phänomene und Eigenschaften aufzuweisen. Durch Simulationen können für Nanoröhren ähnliche physikalische Eigenschaften der Domänenwände wie für zylindrische Nanodrähte vorhergesagt werden^[208,212]. Trotzdem haben sie ein höheres Potential für das Auftreten neuer physikalischer Prozesse und der Verwendung in neuartigen Geräten, als das für Nanodrähte der Fall ist. Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, können die magnetischen Eigenschaften von Nanoröhren durch verschiedene Parameter beeinflusst werden. Vor allem die Wandstärke spielt dabei eine wichtige Rolle. Es können aber auch komplexere Architekturen hergestellt werden, die auf dem Kern-Schale-Prinzip beruhen, welche eine Analogie zu Multischichten in 2D Spintronics darstellen.

Die Untersuchung der Bewegung magnetischer Domänenwände ist im Bereich des Nanomagnetismus und des Spintronics hauptsächlich an 2D Strukturen (flache Streifen), die mittels Lithographie hergestellt werden, vorgenommen worden^[213,214]. Doch eigentlich ist für die mögliche Anwendung dreidimensionaler Anordnungen in magnetischen Geräten wie dem Racetrack-Speichermedium die Verwendung aufrecht stehender magnetischer Nanodrähte oder Nanoröhren deutlich geeigneter.

Um die magnetischen Vorgänge in den noch relativ unerforschten magnetischen Nanoröhren besser zu verstehen, wird deren Domänenstruktur mit Hilfe magnetischer Röntgendiffraktions-Photoemissionselektronenmikroskopie visuell sichtbar gemacht.

Für diese Untersuchung werden zwei unterschiedlich zusammengesetzte Nanoröhren-Proben verwendet ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{B}$ und $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{B}$). Die Röhren haben eine Länge von 30 μm und einen Durchmesser von 300-400 nm (siehe Abbildung 4.66a) und e)). Da beide Proben mit DMAB als Reduktionsmittel hergestellt wurden, befindet sich eine nicht quantifizierbare Menge an Bor in den Strukturen. Diese Borfremdatome führen dazu, dass die Röhren einen nanokristallinen Charakter haben, was sich durch diffuse Beugungsringe in Abbildung 4.66 widerspiegelt wird. Das vorhandene Bor reichert sich vor allem an den Korngrenzen an, was mit Hilfe von Hell- und Dunkelfeldbildern des TEMs in Abbildung 4.66c) und d) am Beispiel der NiCo-Röhrenwände gezeigt werden kann, da durch den Ordnungszahlkontrast das leichtere Element (Bor) hell bzw. dunkel abbildet wird.

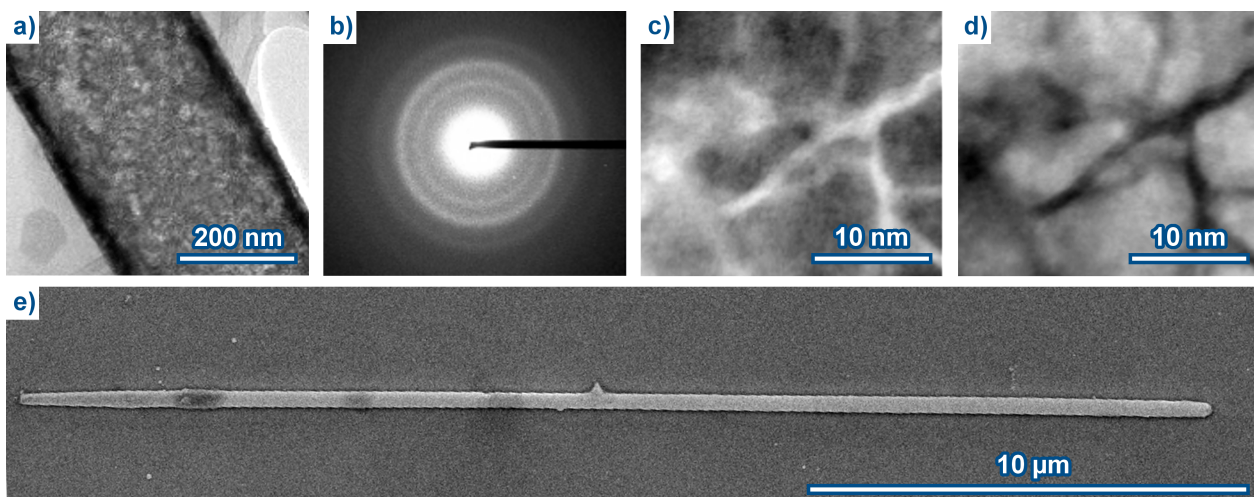


Abbildung 4.66.: Struktur der stromlos synthetisierten NiCoB-Nanoröhren. a) TEM-Aufnahme der nanokristallinen NiCoB-Nanoröhren, b) zeigt das korrespondierende SAED-Abbild (240 nm im Durchmesser), welches diffuse Ringe zeigt, was auf Nanokörner mit bestimmten kristallographischen Orientierungen hindeutet, c) genauere Ansicht der Körner mittels TEM im Hell- und d) im Dunkelfeld (Z-Kontrast; schwerere Elemente erscheinen im Dunkelfeld heller) und e) REM-Aufnahme der gesamten Röhre.

Mittels XMCD-PEEM werden die magnetischen Domänen und die Domänenwände der beiden Röhrenproben visualisierbar. Mit dieser Methode kann die Magnetisierungskomponente parallel zur Ausbreitungsrichtung des Röntgenstrahls abgebildet werden. Durch die Verwendung der sogenannten Schatten-Geometrie bei der Messung einer einzelnen Röhre auf einem Si Substrat, wie sie von Kimling et al. ^[215] entwickelt und von Kooperationspartnern in Grenoble weiter verbessert wurde ^[216], können Informationen über die Magnetisierung auf der Röhrenoberfläche als auch im Inneren der Röhre erhalten werden. Die Information über die Volumenmagnetisierung kann aus dem Photoelektronensignal des Röhrenschattens abgelesen werden, da dieser die magnetisierungsabhängige dichromatische Röntgentransmission durch die Probe abbildet.

In Abbildung 4.67b) ist ein XMCD-PEEM-Aufnahme zweier orthogonal zueinander angeordneter Röhren zu sehen. Überraschenderweise ist der magnetische Kontrast unerheblich, wenn die Röhre parallel zum Röntgenstrahl angeordnet ist, jedoch deutlich sichtbar, wenn die Röhre quer zum Strahl liegt. Dies bedeutet, dass die Magnetisierung in den NiCoB-Röhren nicht entlang der Röhrenachse verläuft, wie es aufgrund der Theorie für lange weichmagnetische Röhren zu erwarten ist ^[208], sondern senkrecht dazu liegt. Betrachtungen des Schattenbereichs der Röhre zeigen einen invertierten Kontrast für die Röntgenstrahlen, die durch die Röhre hindurch transmittiert sind. Während eine einheitliche Magnetisierung einen monoplen Kontrast hervorrufen würde ^[216], spricht dieser invertierte Kontrast für ein orthoradiale Magnetisierung, die sich um die Röhrenachse herum wickelt.

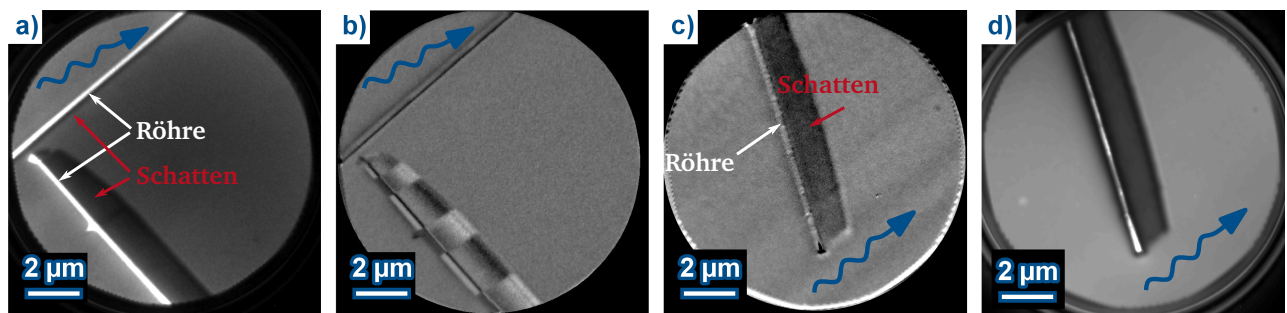


Abbildung 4.67.: PEEM- und XMCD-PEEM-Aufnahmen der NiCoB- und NiFeB-Nanoröhren. a) und c) zeigen nichtmagnetische Photoemissionselektronenmikroskopie Bilder a) zweier NiCoB-Nanoröhren, die senkrecht zueinander angeordnet sind, und c) einer NiFeB-Nanoröhre. Der blaue Pfeil gibt die Bestrahlungsrichtung an. b) zeigt ein XMCD-PEEM-Aufnahme (Co-L₃ Absorptionskante) der beiden in a) dargestellten NiCoB-Röhren. d) zeigt das XMCD-PEEM-Aufnahme (Fe-L₃ Absorptionskante) der NiFeB-Röhre.

Ähnliche Kontrastmuster wurden für Nanodrähte mit sich zirkulierender Magnetisierung bereits beobachtet ^[217,218]. Wie anhand des Kontrastes zu erkennen ist, bestehen die Röhren aus mehreren Domänen, deren magnetischer Fluss sich schließt. Die Richtung der zirkulierenden Magnetisierung alterniert entlang der Röhrenachse. Theoretische Simulationen in Bezug auf die orthoradiale Magnetisierung und die Art der vorhandenen Domänenwände werden von Staño et al. ^[182] beschrieben. Solche Röhren sind, aufgrund der reduzierten Interaktion zwischen den benachbarten Elementen durch den geschlossenen magnetischen Fluss, für Bauelemente wie Racetrack-Speichermedien von großem Interesse. Grundsätzlich scheint für diese NiCoB-Nanoröhren dieses orthoradiale Zirkulieren der Magnetisierung der Grundzustand zu sein. Wyss et al. ^[219] konnten mit XMCD-PEEM-Messungen an CoFeB- und NiFeB-Nanoröhren (300 nm Durchmesser und 30 nm Wandstärke, hergestellt mittels Sputtercoating auf einem halbleitenden Nanodraht mit einer hexagonalen Grundfläche) nur für Strukturlängen unterhalb 1-2 μm die hier beschriebenen magnetische Zirkulation beobachten. Längere Röhren wiesen in dieser Studie nur eine axiale Magnetisierung mit leichten Zirkulationen am Ende der Röhren auf, wie dies auch in der Theorie beschrieben wird ^[208]. Dies ist für die untersuchten NiFe-Nanoröhren ebenfalls der Fall (siehe Abbildung 4.67d)), jedoch scheint die magnetische Anisotropie sich im Fall von NiCoB-Röhren positiv auf die Ausbildung der orthoradialen Magenetisierung auszuwirken.

In weiteren Experimenten wird die Stärke des Anisotropiefeldes, welches die orthoradiale Magnetisierung fördert, bestimmt. Hierfür wird Transmissionsrasterröntgenmikroskopie unter Anlegen eines externen Magnetfelds durchgeführt, um den magnetischen Status einer einzelnen Röhre in Abhängigkeit des Magnetfelds zu bestimmen. Um die Magnetisierung von orthoradial in axial zu überführen, wird ein Magnetfeld von 25 mT benötigt (vergleiche Abbildung 4.68).

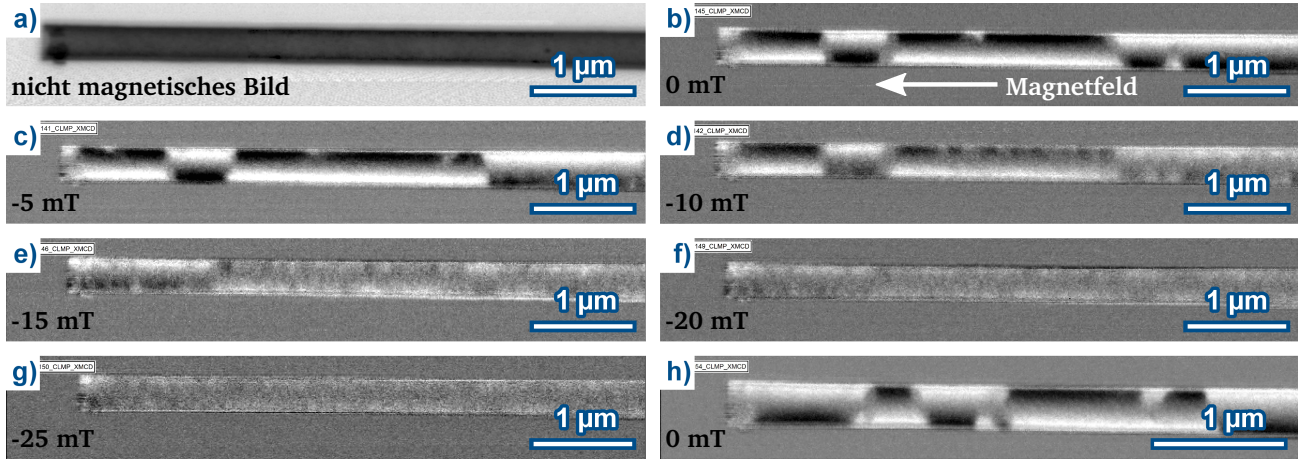


Abbildung 4.68.: STXM-Aufnahmen einer NiCoB-Nanoröhre unter Einfluss eines extern angelegten Magnetfeldes. a) Nicht magnetisches STXM-Aufnahme mit linear polarisierten Röntgenstrahlen, dies betont den Röhrencharakter. b) - g) magnetische XMCD-Aufnahme mit axial angelegtem Magnetfeld. Mit steigendem Magnetfeld verschwindet der STXM-Kontrast, somit rotiert die Magnetisierung in Richtung der Röhrenachse. h) XMCD-Aufnahme nach Durchführung der Sequenz b) - g) und anschließender Entfernung des externen Magnetfelds.

Die Untersuchung der Hysteresekurven des Röhrenensembles im Templat (Abbildung 4.69a)) und die einer einzelnen Röhre auf einem Si-Substrat (Abbildung 4.69b)) führen zu ähnlichen Werten. Dies lässt vermuten, dass die vorhandene Anisotropie durch die Art des Wachstums der Strukturen erzeugt wird und nicht durch die Befreiung der Röhre vom Templat hervorgerufen wird.

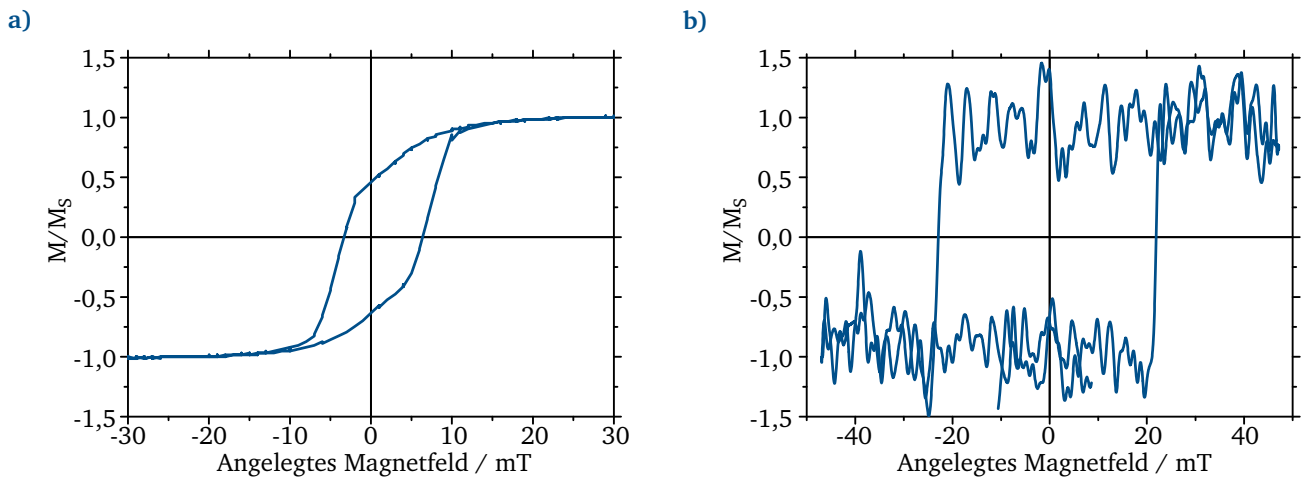


Abbildung 4.69.: Auftragung der Hysteresekurve von a) einem CoNiB-Nanoröhrenensemble und b) einer einzelnen CoNiB-Nanoröhre. Die Messung des Ensembles wird im Polymertemplat mit einem VSM-SQUID parallel zur Röhrenachse durchgeführt. Die Hysterese der einzelnen Nanoröhre mit einem angelegten Feld parallel zur Röhrenachse wird mittels MOKE bestimmt. Hierfür wurde der Mittelwert aus 100 Durchläufen mit einer kurzen Aufnahmezeit verwendet (0,9 s, 5000 Punkte pro Durchlauf).

Ein Beitrag der magnetokristallinen Anisotropie zur gesamten Anisotropie kann auf Basis der nanokristallinen Natur des Materials ausgeschlossen werden. Mögliche Szenarien beinhalten magnetische inter-Korn Oberflächenanisotropie und magneto-elastisches Koppeln (inverse Magnetostraktion) verbunden mit krümmungsbasierten Anisotropieeffekten, welche die Entartung zwischen der orthoradialen und axialen Richtung fördern. Beide Phänomene tragen einen anisotropen Beitrag zur magnetischen Energie in Folge einer anisotropen Spannung, einer anisotropen Korngröße oder einer anisotropen Kornform. Das unterschiedliche magnetische Verhalten der NiCoB- im Vergleich zu den NiFeB-Strukturen bei nahezu gleicher Geometrie muss durch weitere Unterschiede der Materialien zu erklären sein. Ein großer Unterschied zwischen den beiden Materialien ist die Stärke der Magnetostraktion, welche für $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}\text{B}$ stark und negativ ist ^[220], während sie für $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{B}$ verschwindend gering aber positiv ist ^[220].

Um herauszufinden, welche Rolle die granulare Struktur und die mechanische Spannung auf die zu beobachtende orthoradiale Anisotropie hat, werden die Röhren bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Auswirkung auf die Magnetisierung untersucht. Wie in Abbildung 4.70 zu sehen, wird der XMCD Kontrast, der zu den orthoradialen Domänen gehört mit steigender Temperatur immer schwächer und verschwindet schlussendlich bei einer Wärmebehandlungstemperatur von $(500 \pm 50)^\circ\text{C}$. Nur an den Enden mancher Röhren bleibt eine leichte orthoradiale Magnetisierung zurück (Abbildung 4.70, linke Röhre), wie es aufgrund des hohen lokalen Demagnetisierungsfeldes zu erwarten ist ^[208]. Der Kontrastverlust wird der graduellen Rotation der Magnetisierung zur axialen Richtung zugesprochen. Der bei ca. 500°C erhaltene schwache aber einheitliche Kontrast entsteht durch die nahezu senkrechte Richtung der Längsmagnetisierung im Vergleich zu dem einfallenden Röntgenstrahl.

Nicht alle Röhren verhalten sich bei diesen Bedingungen gleich, was sich durch leichte Abweichungen in der Wandstärke begründen lässt. Zusätzlich dazu treten bei einer Temperatur von ca. 450°C in manchen Röhren Defekte auf. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Löcher ^[182]. Diese Fehlstellen verursachen zusätzliche Inhomogenitäten in der magnetischen Anordnung.

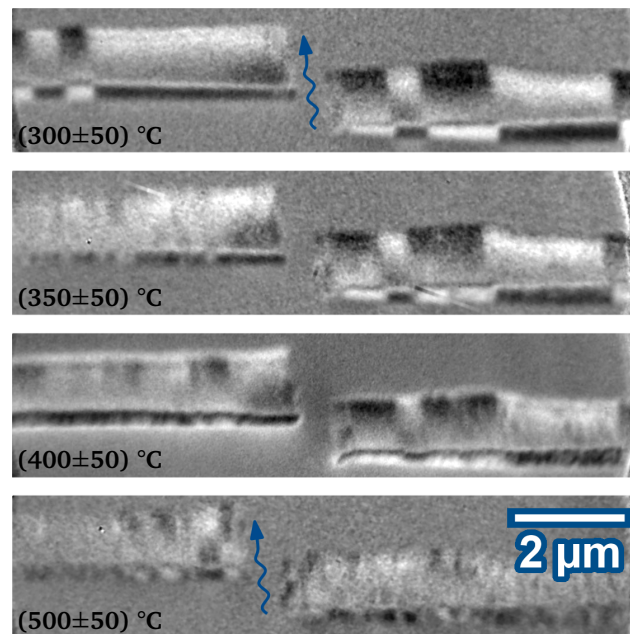


Abbildung 4.70.: XMCD-PEEM-Aufnahmen (Co-L_3 Absorptionskante) der NiCoB-Nanoröhren nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Die Aufnahmen wurden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen. Der blaue Pfeil gibt die Bestrahlungsrichtung an.

Die erwartete Reduktion der mechanischen Spannung und das Kornwachstum aufgrund der Wärmebehandlung stimmen mit der Reduktion der orthoradialen Anisotropie überein. Somit lässt sich darauf schließen, dass diese ihren Ursprung in der durch das Wachstum vorgegebenen Spannung und/oder der speziellen Kornform hat.

Dieses Material eröffnet vielseitige Möglichkeiten, um die Physik der Nanoröhren besser zu verstehen. Im Hinblick auf neue Technologien sorgen diese Domänen mit einem geschlossenen magnetischen Fluss für sehr schwache und kurzreichweitige Streufelder. Die Domänen werden durch schmale Bloch-ähnliche Domänenwände voneinander separiert^[182]. Somit sind diese Röhren deutlich vielversprechender als Nanodrähte mit axialer Magnetisierung für die Anwendung in 3D Racetrack-Speichermedien, da eine dichtere Packung realisiert werden kann, deren gegenseitiger Einfluss kaum vorhanden ist. Zusätzlich zur lateralen Packungsdichte kann mittels der Röhren auch die vertikale Packungsdichte deutlich gesteigert werden. Außerdem ist es mit dieser Herstellungsmethode möglich, 3D Spintronic-basierte Kern-Schale-Nanoröhren zu synthetisieren, die das Gegenstück zur Multilagen-Dünnschichttechnik bilden.

4.2.7 Verwendung der Strukturen als Opferanode zur Synthese von Bi₂Te₃-Nanoröhren

Neben der Nutzung der hergestellten Strukturen als magnetisches Material können sie auch zur Herstellung von Strukturen mit gänzlich anderen Eigenschaften dienen. Auf Basis des Artikels von Scidone et al.^[221] und den hergestellten Ni-Nanoröhren wurde die Idee entwickelt, mittels einer Austauschreaktion an Ni-Nanoröhren Bi₂Te₃-Röhren herzustellen. In Zusammenarbeit mit Herrn A. Danine des Insitut Jean Lamour der Universität Lorraine in Metz wurden diese Austauschexperimente durchgeführt.

Nanostrukturen aus zum Beispiel Bi₂Te₃, aber auch aus anderen Materialien können als Thermoelektrikum genutzt werden. Eindimensionale Nanostrukturen aus solchen Materialien sind von besonderem Interesse, da sie in mikrothermoelektrischen Geräten, wie zum Beispiel Generatoren, Kühlanwendungen oder eigenständigen Sensoren zur Anwendung kommen können^[222–224]. In theoretischen^[225–227] und experimentellen Studien^[228–231] konnte herausgefunden werden, dass die Verwendung von niedrigdimensionalen Systemen sehr vielversprechend im Bezug auf eine merkliche Erhöhung der thermoelektrischen Leistungszahl (ZT) ist (siehe Gleichung 4.13).

$$ZT = S^2 \sigma T / \lambda \quad (4.13)$$

S in Gleichung 4.13 repräsentiert den Seebeck-Koeffizienten, σ stellt die elektrische Leitfähigkeit dar, T steht für die Temperatur und λ ist die thermische Leitfähigkeit. Der in den Studien beobachtete Anstieg von ZT ist auf die Verringerung der thermischen Leitfähigkeit des Gitters zurückzuführen^[225–231], welche wiederum durch den Anstieg der Phononenstreuung und der Verstärkung des Leistungsfaktors durch Quantenbeschränkungseffekte beeinflusst wird.

Im Vergleich zu anderen eindimensionalen Nanostrukturen sollten Nanoröhren eine geringere thermische Leitfähigkeit aufweisen, da durch die Vergrößerung der Oberfläche die Anzahl an Streueignisse der Phononen an den Oberflächen deutlich zunimmt^[232–235]. Dadurch ist es durch die Wahl der Röhrenform möglich, die Leistungszahl zu erhöhen.

Es wurden bereits Bismut-Tellurid-Nanoröhren mittels hydrothormaler Methoden^[236], Elektrodeposition^[234,237,238] und chemischer Badabscheidung mittels des Kirkendall-Effekts^[232,233,239] synthetisiert. Wie in dieser Arbeit bereits des Öfteren erwähnt, ist es zwar möglich Nanoröhren durch Elektrodeposition herzustellen, allerdings ist dieser Prozess relativ umständlich. Folglich ist die stromlose Abscheidung eine sehr viel passendere Methode. Jedoch ist es nicht möglich, jedes Material auf diese Art abzuscheiden, wie auch in dem Fall der Bi₂Te₃-Nanoröhren. Darum ist eine Austauschreaktion als Zwischenschritt bei der Herstellung einzufügen.

In diesem Abschnitt wird erklärt, wie Bi₂Te₃-Nanoröhren auf indirektem Weg hergestellt werden und wie deren thermische Leitfähigkeit untersucht wird. Bi₂Te₃ ist ein bekanntes Thermoelektrikum und Untersuchungen zufolge^[240] das beste Thermoelektrikum bei Raumtemperatur. Zusätzlich ist es ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke (0.15 eV)^[241] und ein topologischer Isolator unter Berücksichtigung der Übertragung der Ladungen an der Oberfläche^[238,242].

Für die Synthese von Bi₂Te₃-Nanoröhren werden in einem ersten Schritt NiB-Nanoröhren hergestellt, wie in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben. Die im Folgenden beschriebene Synthese verwendet die amorphen/nanokristallinen NiB-Nanoröhren, welche in Abbildung 4.71 gezeigt sind. Die Röhren haben die vom Templat vorgegebene Länge von 30 µm (siehe Abbildung 4.71c)), einen Durchmesser von ca. 440 nm (Abbildung 4.71a)) und eine Wandstärke von 33 nm. Wie in Abbildung 4.71b) zusehen ist, bilden sich bei SAED Messungen diffuse Ringe, die typisch für amorphe Materialien

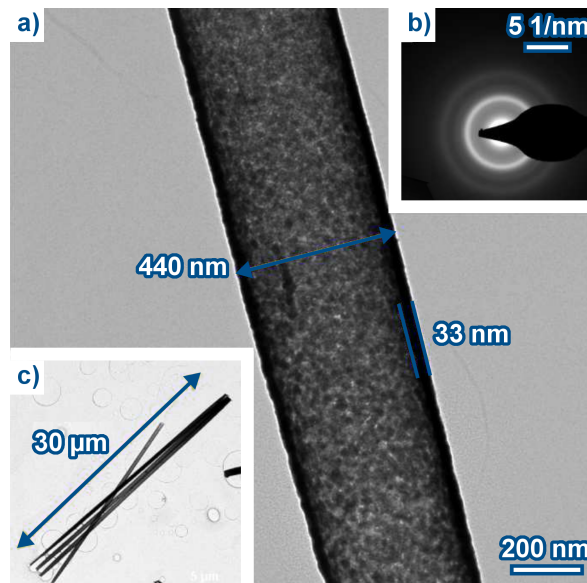


Abbildung 4.71.: a) und c) TEM-Aufnahmen, sowie b) SAED-Abbild der Ni-Nanoröhren, die zur Herstellung von Bi_2Te_3 -Nanoröhren verwendet werden.

sind. Allerdings kann der hell erscheinende Ring der (111) Ebene von Ni zugeordnet werden (JCPDS 04-0850), was wiederum für die Anwesenheit von Nanokristalliten spricht.

Die hergestellten Röhren werden in einem zweiten Schritt galvanisch mit Bi_2Te_3 ausgetauscht. Der galvanische Austausch ist eine sehr einfache, aber dennoch mächtige Synthesemethode, bei der das unedlere Material aufgelöst wird und sich dafür das in Lösung befindliche edlere Material abscheidet. Dieser Effekt findet aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale statt. Dieser Prozess kann ohne externe Aktivierungsenergie ablaufen, was ein großer Vorteil dieser Methode ist. Hierzu werden die NiB-Nanoröhren aus dem Templat befreit und mittels Argonstrom getrocknet. Anschließend werden die Röhren bei Raumtemperatur für 30 min in eine Lösung mit 1 M HNO_3 , 10 mM Bi^{3+} -Ionen aus dem Bismutnitrat Pentahydrat und 5 mM HTeO_2^+ -Ionen aus dem Tellurpulver gegeben. Die Röhren werden nach Beendigung des Austausches mit 0,5 M HNO_3 und schlussendlich mit Isopropanol gewaschen. Die so hergestellten Strukturen werden geometrisch und strukturell charakterisiert.

In Abbildung 4.72 sind die Strukturen nach der Austauschreaktion gezeigt. Nach einem Austausch von 30 min zeigt die Nanoröhre immer noch eine glatte Oberfläche. Allerdings sind nun mehr zerbrochene Strukturen vorzufinden, was auf lokale Defekte und Versprödung des Materials hinweist. Außerdem haben sich der Durchmesser und die Wandstärke der Strukturen stark verändert, siehe Abbildung 4.72. Der Durchmesser beträgt nun 620 nm und die Wandstärke 55 nm. Das SAED Abbild zeigt einen starken Beugungsring, der jedoch nicht vergleichbar bei anderen herkömmlich hergestellten Bismut-Tellurid-Proben vorgefunden wird. Daher wird eine chemische Analyse (EDX-Analyse) der Strukturen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.72c) zu sehen ist. Es ist eindeutig kein Nickel mehr in den Strukturen nachweisbar. Dies kann auch durch die genaue chemische Untersuchung eines Röhrensegments mittels STEM bestätigt werden, siehe Abbildung 4.73. Somit kann darauf geschlossen werden, dass durch den Austauschprozess das Ni sehr homogen in der gesamten Röhre mit Bi und Te ausgetauscht wird.

Dieses Resultat lässt sich mit dem starken Unterschied der Standard Redoxpotentiale von Ni [$\text{E}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,26 \text{ V vs. SHE}$] und Bismut-Tellurid [$\text{E}(\text{Bi}^{3+}, \text{HTeO}_2^+/\text{Bi}_2\text{Te}_3) = +0,52 \text{ V vs. SHE}$] und somit einer großen Triebkraft für den Austausch erklären. Trotz einer höheren Konzentration von Bi in der Austauschlösung ($[\text{Bi}]/[\text{Te}] = 10 \text{ mM}/5 \text{ mM}$), scheinen die synthetisierten Nanoröhren eher eine tellurreiche Zusammensetzung aufzuweisen. Ähnliche Beobachtungen konnten auch schon Scidone et al. [221] in dünnen Schichten machen. Anscheinend liegt dieses Phänomen an der langsameren Diffusion von Bi^{3+} -Ionen in Salpetersäure im Vergleich zu HTeO_2^+ . Die Bismutverarmung an der fest-flüssig Grenzfläche (Probe-Austauschlösung) hat eine favorisierte Tellur-Reduktion und damit Abscheidung zur Folge. Dies führt zur Anreicherung der Strukturen mit Te, obwohl die Konzentration von Bi in der Austauschlösung höher ist. Da die Messungen

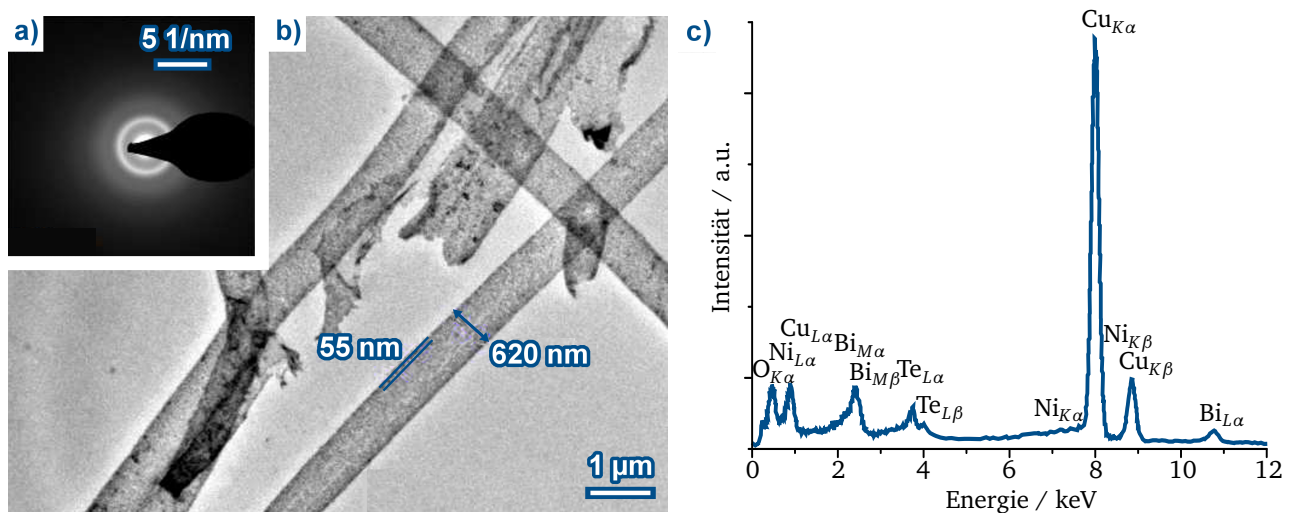


Abbildung 4.72.: a) SAED-Abbild, b) TEM-Aufnahme und c) EDX-Spektrum der Bi_xTe_y -Nanoröhren.

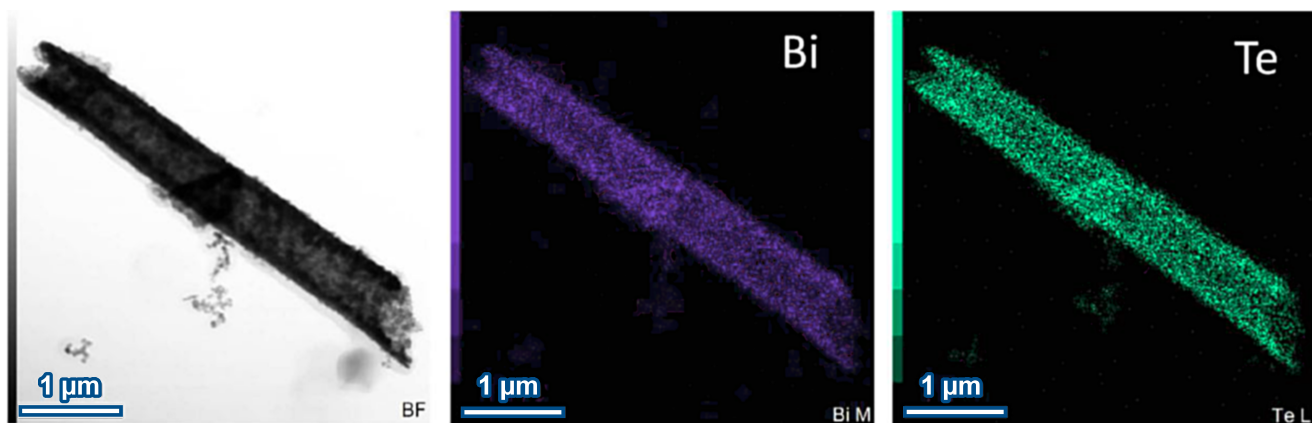


Abbildung 4.73.: TEM-Aufnahme und dazugehöriges EDX-Elementen-Mapping für Bismut und Tellur.

der physikalischen Eigenschaften, wie der thermischen Leitfähigkeit, extrem schwierig und an Nanostrukturen mit den zur Verfügung stehenden Messgeräten nicht möglich ist, werden diese mit Hilfe von molekulardynamische Berechnungen an einem Modell bestimmt ^[243]. Die Berechnung, deren Methoden und Resultate können dem Artikel von Danine et al. ^[244] entnommen werden. Die Berechnungen ergeben, dass die thermische Leitfähigkeit stark von der Länge der Nanostrukturen abhängt. Je kürzer die Struktur, desto kleiner fällt auch die thermische Leitfähigkeit aus. Folglich lässt sich über mindestens einen geometrischen Faktor diese physikalische Größe beeinflussen. Die Röhre aus Bi_2Te_3 hat nach Berechnungsergebnissen eine thermische Leitfähigkeit von $0,294 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, während eine dünne Schicht aus dem gleichen Material einen deutlich höheren Wert von $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ besitzt. Dieses Ergebnis sagt eine sehr gute Nutzbarkeit der Bi_xTe_y -Nanoröhren als Thermoelektrikum voraus. In weiteren Untersuchungen müssen diese theoretischen Ergebnisse mit Messungen verifiziert und die Leistungszahl der Strukturen mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden.

4.2.8 Verwendung der magnetischen Strukturen als Katalysatoren

Themen wie Nachhaltigkeit und Energieeffizienzsteigerung werden immer wichtiger ^[61,245]. Dies geht einher mit einem starken Fokus auf Katalysatorforschung. Dieses Forschungsgebiet kann durch die Verwendung von Nanostrukturen starke Leistungssteigerungen erfahren, wie zum Beispiel verringerte Materialkosten und gesteigerte Effizienz. In der Nanokatalysator Forschung werden sehr kleine Partikel ^[246–248] und Strukturen, wie Röhren ^[158,249,250] oder Drähte ^[251,252], verwendet, um die katalytische Leistungsfähigkeit zu verbessern. Dieses Forschungsgebiet entwickelt sich sehr schnell

und nanopartikuläre Katalysatoren bieten exzellente Aktivität, Selektivität, Stabilität sowie Katalysatornutzung. In den folgenden Abschnitten wird exemplarisch gezeigt, für welche Reaktionen, aber auch in welchen Anwendungsgebieten die in dieser Arbeit hergestellten Strukturen als Katalysatoren angewendet werden können.

4.2.8.1 Stachelige Nickel Nanoröhrennetzwerke als Katalysator für die Hydrazinoxidation

Abhängig von der Anzahl makroskopischer Dimensionen sind Nanomaterialien, wie bereits beschrieben, in 0D- (Punkte oder -Partikel), 1D- (Drähte, Stäbe oder Röhren), 2D- (Filme oder Plättchen) oder 3D- (Anordnungen wie zum Beispiel Netzwerke) Nano-Objekte eingeteilt. Vor allem metallische 1D Nanostrukturen und ihre 3D Anordnungen spielen eine besondere Rolle im Zusammenhang mit der Untersuchung von elementaren Eigenschaften, wie zum Beispiel ihrer außerordentlichen Leistungsfähigkeit in den verschiedensten Anwendungsgebieten. Solche Nanostruktur-Ensembles werden in der Katalyse oder Sensorik eingesetzt und erzielen herausragende Ergebnisse. Die verwendeten Strukturen werden hauptsächlich mittels „bottom up“ Methoden hergestellt. Hierbei kann mit Hilfe von Templaten gearbeitet werden, die die äußere Form vorgeben. Dies führt dazu, dass für fein strukturierte Oberflächen sehr viel Arbeit in die Templatherstellung fließen muss. Weitere Methoden für eine Oberflächenstrukturierung werden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Auf der Suche nach hochoberflächigen Katalysatormaterialien fiel der Blick auf die in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebenen stacheligen Nanoröhren. Durch die entsprechende Auswahl des Komplexbildners und des Reduktionsmittels kann eine sehr stachelige Oberfläche erzielt werden, die zu einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Röhren führt und somit eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften ermöglicht. Normalerweise werden oberflächenstrukturierte Nanostrukturen durch Oberflächenaufrauung mittels gezieltem Ätzen, Entlegieren, Austauschreaktionen oder weitere Abscheidungen auf der Strukturoberfläche hergestellt.

Für die in dieser Arbeit entwickelte Methode wird die Strukturierung der Röhrenoberfläche im Templat selbst durchgeführt. Diese Methode stellt somit einen sehr einfachen, flexiblen und effizienten Weg dar, um hochoberflächige, innerlich und äußerlich stachelige Ni-Nanoröhren oder Nanoröhrennetzwerke (NTNW) herzustellen. Dafür werden gewöhnliche ionenspurgeätzte Template aus Polycarbonat benötigt. Die Synthese basiert auf einem zweischrittigen stromlose Abscheidungsprozess, in dem das Reduktionsmittel der zweiten Abscheidungslösung das Polymertemplat während der Abscheidung des Metallfilms gleichzeitig ätzt. Die Stachelbildung basiert auf einer anisotropen Abscheidung, wie sie für metallische Nanopartikel genutzt wird und ist abhängig von der Wahl des Komplexbildners.

Die Verwendung einzelner Röhren als Katalysatoren kann in der Anwendung problematisch werden, da die Weiterverarbeitung schwierig ist. Hierzu kann als einfache Alternative ein Netzwerk von Nanostrukturen hergestellt werden. Ein solches Netzwerk ist frei stehend, relativ robust und kann so als effizienter Elektrokatalysator für die Hydrazinoxidation verwendet werden.

Die Herstellung innerlich und äußerlich stacheliger Nanoröhren ist in Abbildung 4.74 schematisch dargestellt. Die Schritte 1 - 4 aus Abbildung 4.74 wurden bereits in Abschnitt 2.2.3.2 erläutert. Nach der Aktivierung mit Pd-Keimen wird das Polycarbonat-Templat mittels stromloser Ni-DMAB-Abscheidung für 10 min beschichtet. Aufgrund dieser kurzen Abscheidungszeit entsteht nur eine sehr dünne, homogene, nanokristalline NiB Schicht auf der Templatoberfläche. Diese Schicht wird für den Schutz des Templates vor den rauen Bedingungen während des zweiten Abscheidungsschritts benötigt, bei dem die Stacheln entstehen. Vor der zweiten Abscheidung wird der Oberflächenfilm auf dem Templat entfernt (Abbildung 4.74, Schritt 5). Während des letzten Syntheseschritts wird die stachelige äußere und innere Oberfläche generiert. Hierfür wird die Ni-Hydrazin-Abscheidung verwendet, welche stachelige Ni-Filme erzeugt (Schritt 6). Das Hydrazin agiert primär als Reduktionsmittel und ätzt sekundär das Polycarbonat-Templat. Dies führt dazu, dass die Abscheidung sowohl innerhalb als auch außerhalb der bereits abgeschiedenen dünnen Röhre stattfindet. Bei dem Versuch, die Ni-Hydrazin-Abscheidung ohne die erste Abscheidungsstufe durchzuführen, löst sich das Templat schneller auf, als die Abscheidung stattfinden kann. Folglich ist es nur möglich, die stacheligen Röhren in diesem zweistufigen Verfahren herzustellen.

Die synthetisierten NiB-Nanoröhren haben eine Länge von 30 μm und einen Durchmesser von 800 nm wie in Abbildung 4.75a) gezeigt. Die Wandstärke der Röhren in der ersten Abscheidungsstufe beträgt nach einer Abscheidungszeit von 10 min 60 nm. Das Inset in Abbildung 4.75a) zeigt, dass die Röhrenoberflächen glatt und sehr homogen sind.

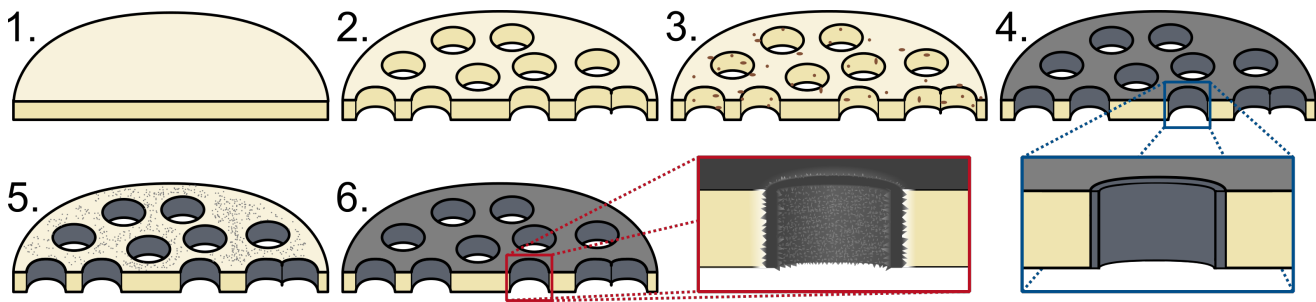


Abbildung 4.74.: Schematische Abbildung des Syntheseprozesses stacheliger Nickel-Nanoröhren in einem ionenspurgeätzten Polycarbonat-Templat. 1. Die unbestrahlte Polycarbonatfolie; 2. Das Polycarbonat nach der Bestrahlung und dem Ausätzen der Ionenspuren; 3. Sensibilisiertes und mit Pd-Keimen aktiviertes Templat; 4. Mit einem dünnen NiB Film beschichtetes Templat; 5. Entfernung des entstandenen Oberflächenfilms auf dem Templat; 6. Abscheidung des stacheligen Ni Films und gleichzeitige Ätzung des Templates durch das verwendete Reduktionsmittel Hydrazin.

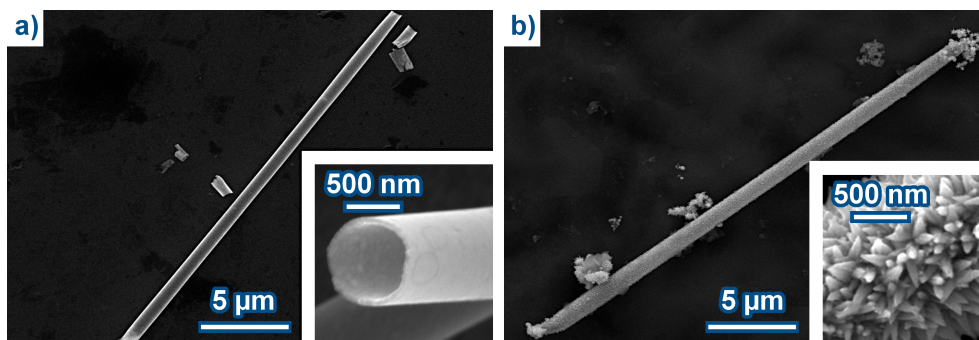


Abbildung 4.75.: REM-Aufnahmen einer glatten NiB-Grundröhre a) und einer stacheligen Ni-Röhre b). Die Insets zeigen die Oberflächenmorphologie der Röhren im Detail.

Im zweiten Abscheidungsschritt reduziert das Hydrazin die Metallionen in der Abscheidungslösung nur an dem bereits bestehenden Metallfilm. Abbildung 4.75b) zeigt eine stachelige Ni-Nanoröhre mit einer Länge von $30\text{ }\mu\text{m}$ und einem mittleren Durchmesser von $(1,78 \pm 0,12)\text{ }\mu\text{m}$. Um stachelige Strukturen auf der Innen- und Außenseite der Röhre zu erzeugen, muss die Abscheidungslösung das Templat an der Kontaktzone zur Röhre angreifen. Um nur innenliegende Stacheln zu erhalten, muss ein chemisch stabiles Templat z.B. Polyethylenterephthalat verwendet werden.

Die hergestellten Stacheln variieren in Form und Größe, wachsen jedoch alle präferiert senkrecht auf der Röhrenoberfläche. Diese Stacheln können eine Länge von bis zu 150 nm erreichen. Durch TEM Messungen können die interne Struktur und der Wachstumsprozess besser analysiert werden. HRTEM Analysen zeigen, dass eine zentrale Zwillingsgrenze in den einzelnen Stacheln vorhanden ist, diese ist in Abbildung 4.76a) mit blauen Pfeilen markiert. Da das Beugungsmuster (Inset aus Abbildung 4.76b)) komplett indiziert werden kann, ist es möglich, die Orientierung der Zonenachse zu bestimmen. Die so bestimmte $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Zonenachse kann auf die HRSTEM-Aufnahme (Abbildung 4.76b)) übertragen werden, wodurch die Richtung der Zwillingsgrenze und der Stacheloberfläche bestimmt werden kann. Die Zwillingsgrenze liegt entlang der $[1\bar{1}3]$ Richtung, während die Oberflächen der Stacheln vorzugsweise die $\{111\}$ Gitterebenen repräsentieren. Der Vergleich der wiederkehrenden Merkmale (z.B. Zwillingsgrenze) mehrerer Stacheln zeigt die Regelmäßigkeit der Struktur und deren Wachstumsprozess.

Die Kristallform in der stromlosen Abscheidung ist stark vom Komplexbildner und dem Reduktionsmittel abhängig. Das Auftreten der Stacheln wird durch die Präsenz von Iminodiessigsäure als Komplexbildner begünstigt. Zusätzlich wird ein hoher pH-Wert benötigt, um die Reduktionsstärke von Hydrazin zu steigern.

Wird der Komplexbildner durch eine strukturell ähnliche Polyaminocarboxylsäure ausgetauscht, z.B. Nitrilotriessigsäure, entstehen bei sonst gleichbleibenden Abscheidungsbedingungen keine stacheligen Nickel-Strukturen (siehe Abbildung 4.77). Beide Liganden sind stark miteinander verwandt, wobei dennoch strukturelle Unterschiede bestehen.

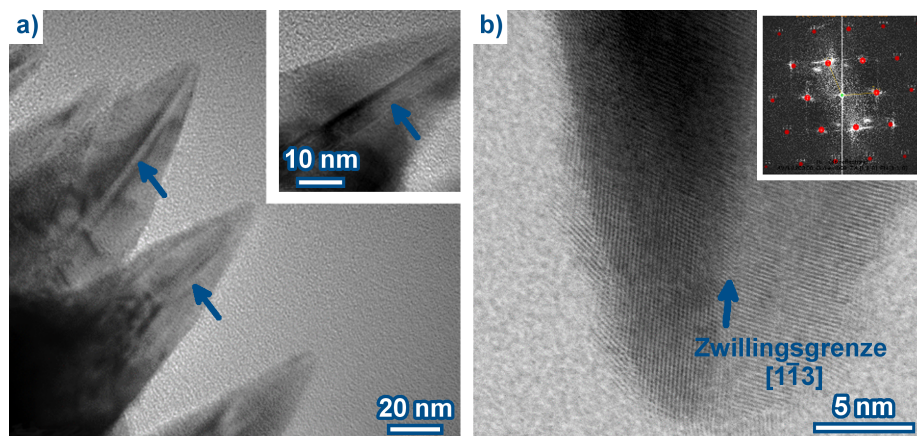


Abbildung 4.76.: TEM-Analyse der Nickel-Stacheln. a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der Stacheln. Die Pfeile markieren die Zwillingsgrenzen in der Mitte der Stacheln. b) Starke Vergrößerung eines einzelnen Stachels mit Zwillingsgrenze. Das korrespondierende Beugungsmuster ist im Inset dargestellt.

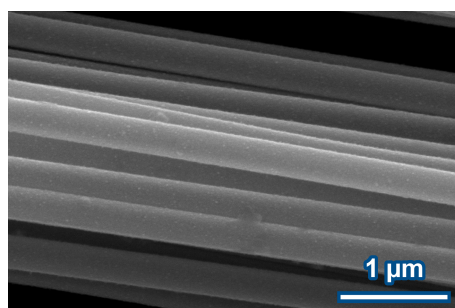


Abbildung 4.77.: REM-Aufnahme von Nickel-Nanoröhre, die mit Nitrilotriessigsäure hergestellt wurde anstelle von Iminodiessigsäure.

Diese haben einen Einfluss auf die Redoxeigenschaften des Ni-Kation-Komplexes. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 4.2.1.3 erläutert.

Nach der Entwicklung dieser einfachen und geradlinigen Methode für die Synthese von 1D Nanostrukturen mit hoher Oberflächenrauheit wird die Synthese auf ein anderes Templat übertragen. Anstelle eines Templates mit parallelen Poren wird ein Templat mit gekreuzten Poren (sogenannte Netzwerktemplate) verwendet. Hierbei wird die Polymerfolie aus vier Richtungen unter einem Winkel von 45° bestrahlt (siehe Abbildung 4.78a)). Dieser Bestrahlungsprozess ist in der Literatur bereits von Muench et al. beschrieben^[53]. Mit diesen Templates ist es möglich, freistehende und stabile Nanoröhrennetzwerke (NTNW) zu synthetisieren. Diese sind sehr einfach zu handhaben und können sehr gut für Anwendungen in der Katalyse und Sensorik verwendet werden.

Abbildung 4.78b) zeigt die NiB-Grundstruktur, welche trotz der geringen Wandstärke sehr stabil ist. Das stachelige Netzwerk kann in den Abbildungen 4.78c) im ganzen und in d) bis f) in allen Einzelheiten betrachtet werden.

Diese Strukturen sind aufgrund ihrer hohen Oberfläche ein hervorragendes Material für Katalyseanwendungen. In dieser Arbeit werden diese Strukturen beispielhaft für die Hydrazinoxidation eingesetzt. Die dafür erhaltenen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 4.79 abgebildet. Bei dem stacheligen Ni-NTNW kann eine deutliche Aktivitätssteigerung mit steigender Hydrazin-Konzentration festgestellt werden. Bei einem Potential von $-0,2$ V vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ steigt die Aktivität bei einer Hydrazin-Konzentration von 100 mM auf 120 mA g^{-1} im Vergleich zu $53,6$ mA g^{-1} bei einer Konzentration von 50 mM Hydrazin.

Die erhaltenen Werte des entwickelten Katalysators sind in der gleichen Größenordnung wie die bei gleichen Bedingungen vermessenen NiO-Nanopartikel mit verschiedenen Geometrien von Vikraman et al.^[253]. Die katalytische Aktivität dieser Nanostrukturen ist zwar etwas höher als die der hier hergestellten Struktur, aber dafür lässt sich das Netzwerkmaterial deutlich besser handhaben und es müssen keine Kleber wie Nafion verwendet werden.

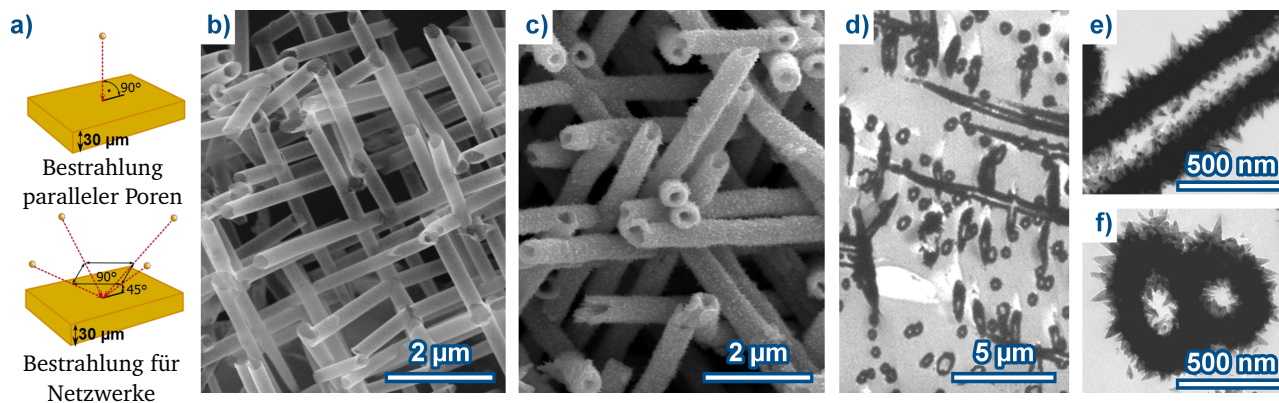


Abbildung 4.78.: a) Schema für den Bestrahlungsprozess und die Herstellung von Netzwerktemplaten (unten) im Vergleich zu einem Templat mit parallelen Poren (oben). b) REM-Aufnahmen der NiB-Grundstruktur nach 10 min Abscheidungszeit und c) des sich ergebenden stacheligen Ni-NTNW nach dem zweiten Abscheidungsschritt von 60 min in der Hydrazin-Abscheidungslösung. d), e) und f) TEM-Aufnahmen der stacheligen Netzwerkstruktur im Templat. d) Überblick eines größeren Bereichs eines solchen Netzwerktemplates. e) Längsschnitt eines innerlich und äußerlich stacheligen Nanoröhrenabschnitts und f) Querschnitt solcher Röhrenabschnitte.

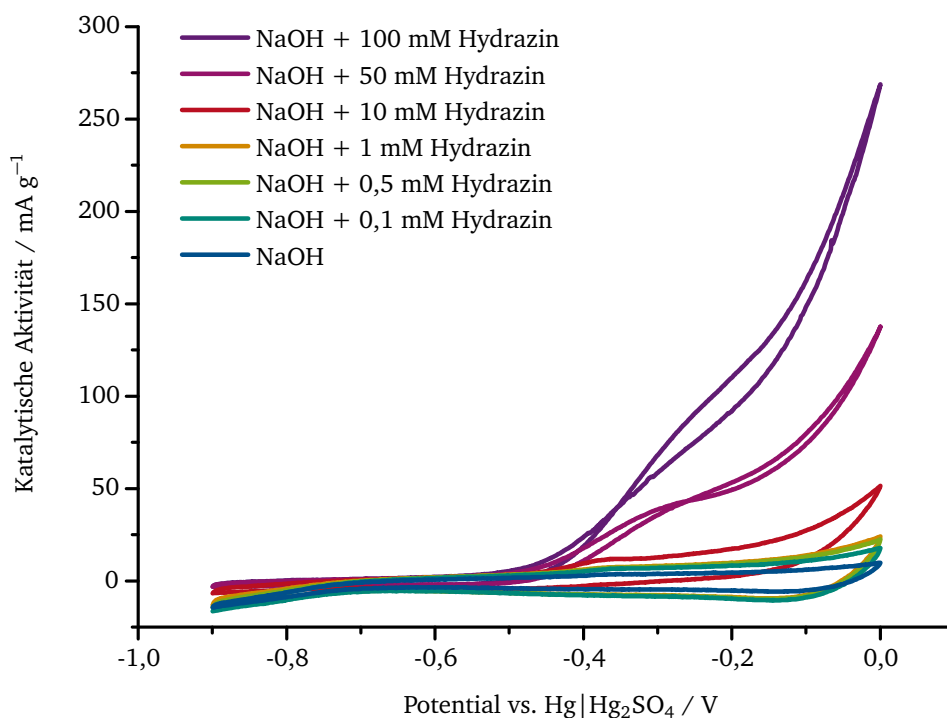


Abbildung 4.79.: Auftragung der Zyklovoltammogramme an einem stacheligen Ni-NTNW in 0,025 M NaOH und verschiedenen Ethanol-Konzentrationen.

4.2.8.2 Nickel-Cobalt Nanoröhren als rezyklierbare Katalysatoren für chemische Großsynthesen

Speziell für Großsynthesen, die für die Herstellung von Chemikalien im industriellen Maßstab verwendet werden, können nanopartikuläre Katalysatoren von großem Interesse sein. Vor allem der Hybridcharakter aus klassischen homogenen und heterogenen Katalysatoren macht diese Nanokatalysatoren so besonders vielversprechend^[254,255]. Ein Hauptproblem mit z.B. dispergierten Nanokatalysatoren ist die Segregation und die Wiedergewinnung. Dies ist für homogene Katalysatoren bekannt und primär auf die Größe der Partikel zurückzuführen^[245]. Konventionelle Separierungstechniken, wie zum Beispiel Filtern, sind auf diese sehr feinverteilten Nanostrukturen nicht anwendbar. Deshalb ist

es notwendig, diese Strukturen entweder in Durchflussreaktoren zu verwenden oder neue besser geeignete Recycling- oder Separierungsstrategien zu entwickeln. Ein alternative Strategie ist der Einsatz ferromagnetischer Strukturen aus beispielsweise Ni, Co oder Fe, die durch das Anlegen eines magnetischen Feldes einfach gesammelt und zurückgewonnen werden können^[256–258]. Solche ferromagnetischen Strukturen können entweder als eigenständiger Katalysator verwendet werden^[259] oder als Trägermaterial für katalytisch aktivere metallische Nanopartikel dienen. Je nachdem welche Reaktion katalysiert werden soll, müssen die ferromagnetischen Trägermaterialien und die aktiven Nanopartikel ausgewählt und zu neuen Katalysatormaterialien kombiniert werden. Für die Reduktion von 4-Nitrophenol (4-NP) zu 4-Aminophenol (4-AP) zeigen speziell edle Metall wie Pt^[260, 261], Pd^[247, 262–267], Au^[67, 266, 268–270] oder Ag^[149, 271, 272] eine hohe katalytische Aktivität. Vor allem Pd Nanomaterialien zeigen eine hohe Aktivität gegenüber der Reduktion von 4-NP^[266, 267]. Alle genannten Metalle können auch als Keimmateriale für die stromlose Metallabscheidung verwendet werden^[267, 273], wie bereits in Kapitel 2.2.3.2 erläutert.

Wie in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben basiert die stromlose Abscheidung auf der oberflächenselektiven Reduktion von metastabilen Redoxpaaren, die zu einem autokatalytischen Metallfilmwachstum führt. Die Reduktion wird dabei normalerweise durch Keimpartikel initiiert, die auf der Templatoberfläche angebracht werden. Diese Keimpartikel müssen katalytisch aktiv gegenüber der Oxidation des Reduktionsmittels sein, um so die stromlose Abscheidung anzutreiben. Deshalb ist es notwendig, für unterschiedlich zusammengesetzte Beschichtungslösungen unterschiedliche Metallkeimmöglichkeiten zu haben. Für eine Abscheidungslösung, welche DMAB als Reduktionsmittel verwendet, sind Ni- oder Co-Keime eine exzellente Wahl, direkt gefolgt von Pd-Keimen^[154].

Mit Hilfe dieses Wissens können semi-heterogene Katalysatoren entworfen werden, welche für die Hydrierung von 4-NP in Großanwendungen verwendet werden können. Diese Reaktion ist von großem industriellen Interesse im Bezug auf die Synthese z.B. des Schmerzmittels Paracetamol, auch bekannt unter dem Namen Acetaminophen^[159, 274].

Pd besitzt eine gute katalytische Aktivität bezüglich der 4-NP Reduktion und kann zusätzlich als Keimmateriale für ferromagnetische NiCoB-Nanoröhren verwendet werden. Die Pd-Keime sind dabei in die Röhrenwand integriert und für umströmende Medien zugänglich. In Kombination entsteht so ein bifunktionales System, das sowohl exzellent als Katalysator eingesetzt und gleichzeitig durch die ferromagnetischen Eigenschaften mit Hilfe eines externen Magnetfeldes wiedergewonnen werden kann. Normalerweise werden die Keime lediglich als Initiator der Abscheidungsreaktion verwendet und haben keine weitere Verwendung oder Vorteile^[61, 150, 275, 276].

Die als Katalysator hergestellten NiCoB-Nanoröhren werden nach dem normalen stromlosen Prozess abgeschieden, der in Abschnitt 2.2.3.2 beschrieben wird. Die so abgeschiedenen NiCoB-Nanoröhren tragen katalytisch aktive Pd-Nanopartikel auf ihrer äußeren Oberfläche. Um die Morphologie zu analysieren, werden die isolierten Nanostrukturen optisch mittels hochauflösendem REM charakterisiert. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.80 gezeigt. Die abgeschiedenen Nanoröhren haben die volle Länge von 30 µm, wie in Abbildung 4.80a) zu sehen ist. Somit sind die Strukturen durch das ganze Templat hindurch homogen abgeschieden worden. Der Röhrendurchmesser beträgt 650 nm bei einer Wandstärke von 100 nm (Abbildung 4.80b)).

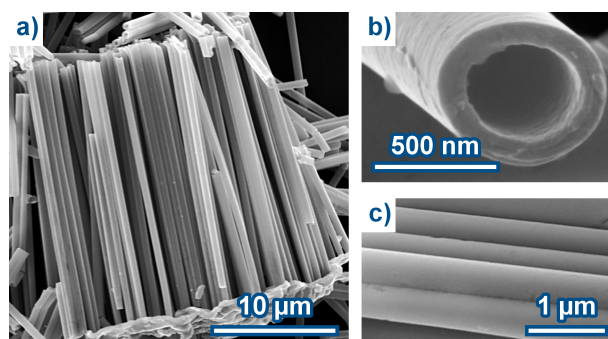


Abbildung 4.80.: REM-Aufnahme von NiCo-Nanoröhren. a) Ein Nanoröhrenbündel nach einseitiger Entfernung des Oberflächenfilms. b) Der Querschnitt einer Nanoröhre mit dem äußeren Durchmesser von 650 nm und einer Wandstärke von 100 nm. c) Äußere Oberfläche der Nanoröhren, die sehr glatt und homogen ist^[9].

Wie in Abbildung 4.80c) gezeigt, sind die Wände der Nanoröhren sehr homogen und glatt. Die Pd-Keimpartikel auf der äußeren Oberfläche der Röhren können mit Hilfe des REMs nicht visualisiert werden. Auch mittels TEM ist es nicht möglich diese Partikel auf einer Röhre sichtbar zu machen, siehe Abbildung 4.81, da die Wandstärke der Strukturen zu dick ist und im Vergleich dazu die Menge an Pd zu gering. Allerdings lässt sich anhand der TEM Aufnahme feststellen, dass die Keime nicht auf der Oberfläche liegen sondern in die Wände integriert sind. Das ist sehr vorteilhaft für die Stabilität eines Katalysators, da die Partikel nicht mit der Zeit abgewaschen oder abgeschert werden können.

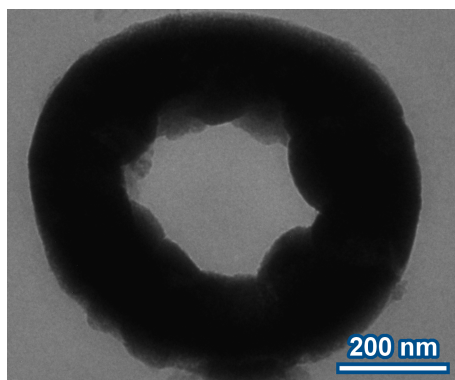


Abbildung 4.81.: TEM-Aufnahme eines Querschnitts von NiCo-Nanoröhren mit einem Durchmesser von 650 nm und einer Wandstärke von ca. 200 nm. Pd-Keimpartikel sind aufgrund des großen NiCo Materialvolumens nicht nachweisbar [9].

Ein Nachweis der Präsenz von Pd-Partikeln durch eine Zusammensetzungsanalyse mit Hilfe von EDX bleibt ergebnislos (Abbildung 4.82). Dies ist vor allem auf die geringe Menge an Pd im Vergleich zu Ni und Co zurückzuführen. Lediglich das etwas erhöhte Untergrundsignal in dem Bereich zwischen 1,5 keV und 6 keV könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit der Keimpartikel sein. Die Signale von Pd würden normalerweise bei Energien von $L_{\alpha 1} = 2,839$ keV, $L_{\alpha 2} = 2,883$ keV, $L_{\beta 1} = 2,99$ keV, $L_{\beta 2} = 3,171$ keV und $L_{\gamma 1} = 3,329$ keV erscheinen. Allerdings konnte mit Hilfe dieser Messung eine Zusammensetzung der Röhren von $Ni_{68}Co_{32}$ ermittelt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Keime trotz fehlendem Nachweis anwesend sind, da Pd galvanisch nicht durch Ni oder Co ausgetauscht werden kann, wie es zum Beispiel mit Ag-Keimen in einer Au-Abscheidung passiert [157].

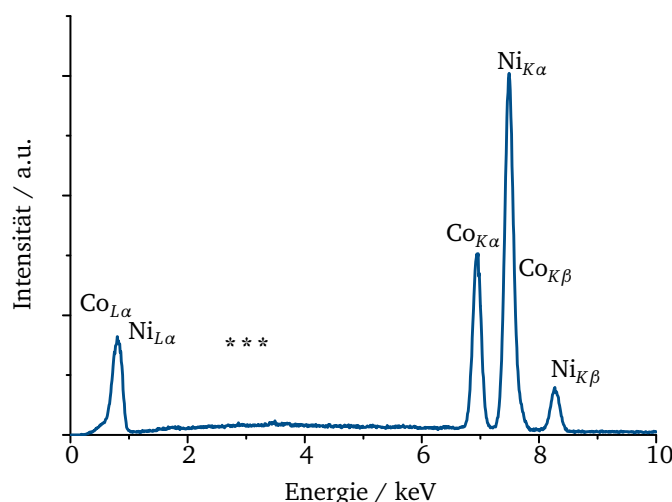


Abbildung 4.82.: EDX Spektrum von NiCo-Nanoröhren für die Zusammensetzungsanalyse. Pd konnte mittels dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Die Sternchen markieren den Bereich, in dem Pd-Signale zu erwarten wären [9].

Um die Keime dennoch nachweisen zu können, wird eine oberflächensensitive Charakterisierungsmethode wie XPS verwendet. Die detaillierten XPS Spektren der Ni 2p-, Co 2p- und Pd 3d-Peaks sind in Abbildung 4.83 gezeigt. Die

Zusammensetzung der Oberfläche der Nanoröhren konnte anhand der Integration der Peaks ermittelt werden. Es ergibt sich eine Zusammensetzung von 59,7 at.% Ni, 37,9 at.% Co und 2,4 at.% Pd. Eine präzise Analyse der anwesenden Materialspezies ist wegen einer allgemeinen Signalverschiebung schwierig durchzuführen. Dies ist in einem schlechten elektrischen Kontakt der Röhren mit dem Substrat begründet. Allerdings lässt sich sagen, dass im Fall von Ni und Co verschiedene Oxidationsstufen im Material vorhanden sind. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hierbei um elementares Ni und Co sowie verschiedene Oxide ^[61,277].

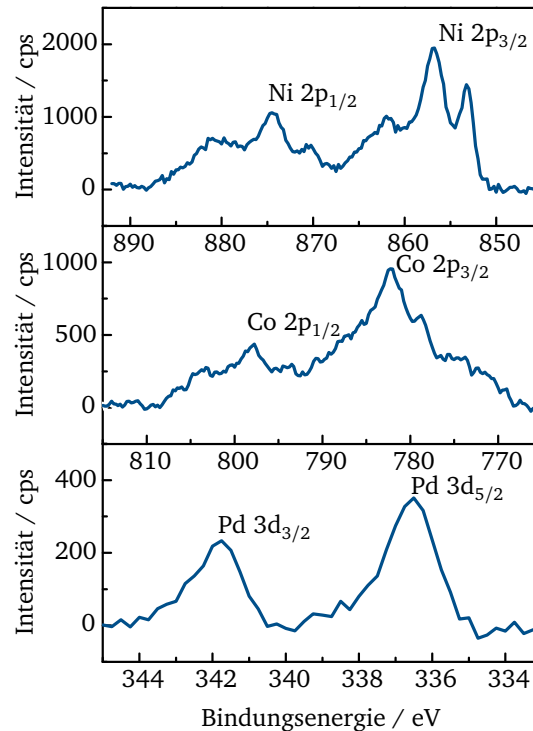


Abbildung 4.83.: XPS Detailspektren der Ni 2p-, Co 2p- und Pd 3d-Peaks von NiCoB-Nanoröhren zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung. Das Vorliegen von Pd auf der Oberfläche kann klar nachgewiesen werden ^[9].

Zusätzlich zu der geringen Pd-Menge kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Strukturen eine geringe Menge an Bor vorhanden ist. Dies liegt an der Verwendung von DMAB als Reduktionsmittel ^[60]. Da allerdings Bor weder durch EDX noch durch XPS nachgewiesen werden konnte, werden XRD Messungen durchgeführt, um die Phasenzusammensetzung der Nanoröhren zu ermitteln. In Abbildung 4.84 ist das erhaltene Diffraktogramm dargestellt.

Der breite Reflex zwischen 35° und 50° lässt auf eine nanokristalline Struktur der Nanoröhren schließen, bei der die Kristallitgröße kleiner als 10 nm ist. Die Reduktion der Kristallinität ist typisch für stromlose Ni-Abscheidungen, bei denen DMAB als Reduktionsmittel verwendet wird ^[61,155]. Vergleiche des erhaltenen Diffraktogramms mit den Standardreflexpositionen von Ni₂B (PDF2-Karte 25-576), Co₂B (PDF2-Karte 25-241), hex. Co (PDF2-Karte 1-1278) und kub. Ni (PDF2-Karte 65-380) zeigen, dass die gemessene Kurve nicht alleine durch Ni und Co erklärt werden kann (Abbildung 4.84). Das Reflexmaximum erscheint bei einem Winkel von 45°. Dieser passt weder zu der erwarteten Position von elementarem Ni noch zu elementarem Co. Eine klare Zuordnung des breiten Reflexes ist schwierig. Daher kann davon ausgegangen werden, dass verschiedene Phasen gleichzeitig vorliegen. Es können auch Boride in der Form von Ni₂B und Co₂B neben elementarem Ni und Co in den hergestellten Strukturen vorliegen.

Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Nanoröhren werden mit VSM Messungen bestimmt und die aufgenommenen Hysteresekurven sind in Abbildung 4.85 gezeigt. Ein geringer Unterschied in den magnetischen Eigenschaften abhängig von der Messrichtung kann wie erwartet beobachtet werden.

Neben den NiCoB-Nanoröhren werden auch NiB-Nanoröhren synthetisiert und charakterisiert. Allerdings zeigen diese Röhren paramagnetische Eigenschaften ^[278,279], wie in Abbildung 4.58a) gezeigt. Daher ist es notwendig, Co in die Strukturen einzubringen, damit sie als magnetisch rezyklierbarer Nanokatalysator verwendet werden können.

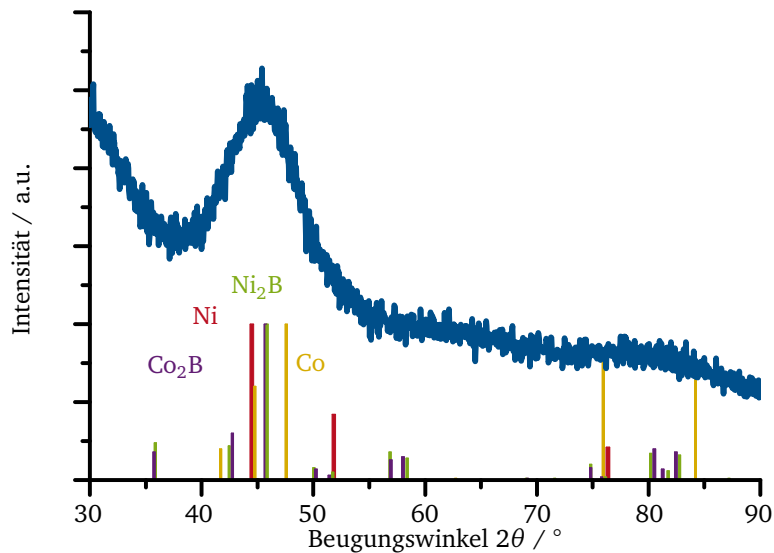


Abbildung 4.84.: XRD Messung der NiCoB-Nanoröhren im Templat. Der Breite des Reflexes nach handelt es sich um eine nanokristalline bis semi-amorphe Struktur der unterschiedlichen Phasen ^[9].

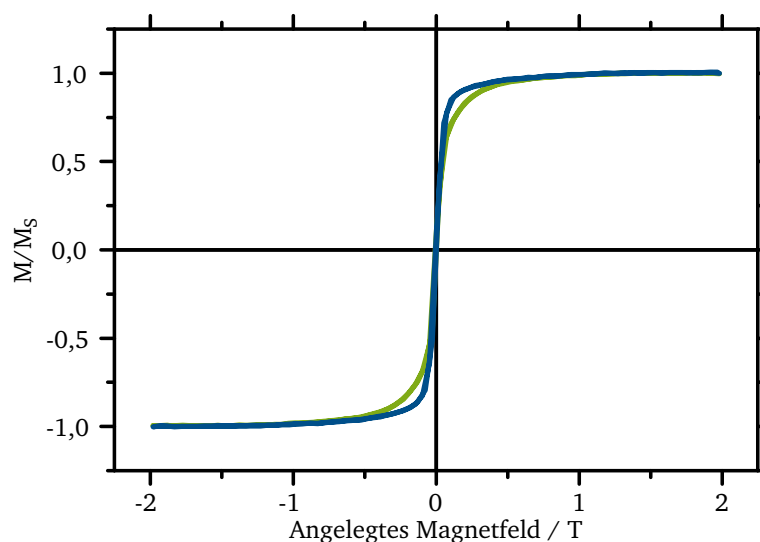


Abbildung 4.85.: Magnetisches Verhalten der NiCoB-Nanoröhren gemessen mittels VSM parallel sowie senkrecht zur Röhrenachse ^[9].

Die katalytische Leistungsfähigkeit und Rezyklierbarkeit der hergestellten NiCoB-Nanoröhren wird in der Hydrierung von 4-NP getestet. Diese Reaktion kann mit Hilfe eines UV-Vis Spektrometers überwacht werden. Das liegt an den eindeutigen Absorptionspeaks des Edukts bei einer Wellenlänge von 400 nm und des Produkts bei 295 nm. Die Reaktion ist kinetisch gehemmt und findet nur in Kombination mit einem geeigneten Katalysator statt ^[266]. Für die katalytischen Messungen werden 0,7 mg der NiCoB-Nanoröhren in 4-NP Lösung dispergiert. Das Gemisch an sich hat eine leicht gelbliche Farbe mit einem Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 317 nm. Durch die Zugabe von NaBH_4 verändert sich die Farbe der Lösung zu einem intensiven Gelb. Der Absorptionspeak befindet sich nun bei einer Wellenlänge von 400 nm, dies entspricht der Bildung von 4-Nitrophenolationen in der nun alkalischen Lösung. Nachdem alle drei Komponenten zusammengemischt sind, setzt die Reaktion direkt ein und die gelbe Färbung nimmt langsam ab, was durch die Verschiebung des Absorptionspeaks zu 295 nm verfolgt werden kann. Durch das Aufnehmen der Absorptionsspektren am Anfang und zu weiteren Punkten während der Reaktion ist es möglich, die zeitabhängige

ge Edukt-zu-Produkt-Umwandlung zu beobachten (siehe Abbildung 4.86a)). Um die Ratenkonstante dieser Reaktion in Anwesenheit des Katalysators zu bestimmen, wird eine Punktmessung an der Stelle des Eduktpeaks (400 nm) im Absorptionsspektrum durchgeführt. Alle 3 s wird hierbei die Absorbanz für diese Wellenlänge gemessen. Durch die Normierung auf die Anfangsabsorbanz (A_0) wird die Kalibrierungsgerade, welche im Inset der Abbildung 4.86a) zu sehen ist, berechnet. Aus der Steigung des linearen Bereichs dieser Kurve lässt sich die effektive Ratenkonstante des Systems bestimmen^[266,280]. In dem vorliegenden Fall beträgt die effektive Ratenkonstante $9,64 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die vorliegende Ratenkonstante ist höher als die einer Ni-Co-Pd-P Mischung ($7,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), die durch die Hydrothermalmethode hergestellt wird^[281], sowie von Palladium/Polypyrrol Nanokapseln, welche eine Ratenkonstante von $8,87 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ haben^[263]. Die massenspezifische Ratenkonstante des Nanoröhrenkatalysators beträgt $13,77 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Um den Einfluss des magnetischen Trägermaterials auf die katalytische Leistungsfähigkeit zu bestimmen, wird ein Kontrollexperiment mit elektrodeponierten NiCo-Nanodrähten durchgeführt. Diese hergestellten Nanodrähte zeigen allerdings nahezu keine katalytische Aktivität in der 4-NP Reduktion. Nach 30 min Reaktionszeit konnte lediglich ein kleines Absinken des Absorptionspeaks bei 400nm beobachtet werden (Abbildung 4.86b)). Diese Beobachtung kann auch durch andere Arbeiten bestätigt werden, in denen die spezifische Aktivität von Ni und Co als eher klein im Vergleich zu Edelmetallen wie Pd beschrieben wird^[282]. Dementsprechend lässt sich darauf schließen, dass die Pd-Keime den hauptsächlichen Beitrag zur katalytischen Aktivität des Nanoröhrenkatalysators liefern. Somit muss die Ratenkonstante auf die Pd-Masse normiert werden. Die exakte Pd-Masse kann mit Hilfe von ICP-OES Messungen bestimmt werden und beträgt $0,62 \text{ } \mu\text{g}$ in der verwendeten Menge des Nanoröhrenkatalysators. Zu Vergleichszwecken wird auch die Menge an Ni ($499,01 \text{ } \mu\text{g}$) und Co ($108,12 \text{ } \mu\text{g}$) bestimmt. Im Verhältnis hierzu ist der Anteil an Pd marginal. Die effektive Ratenkonstante normiert auf die Pd Masse beträgt $1,54 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$.

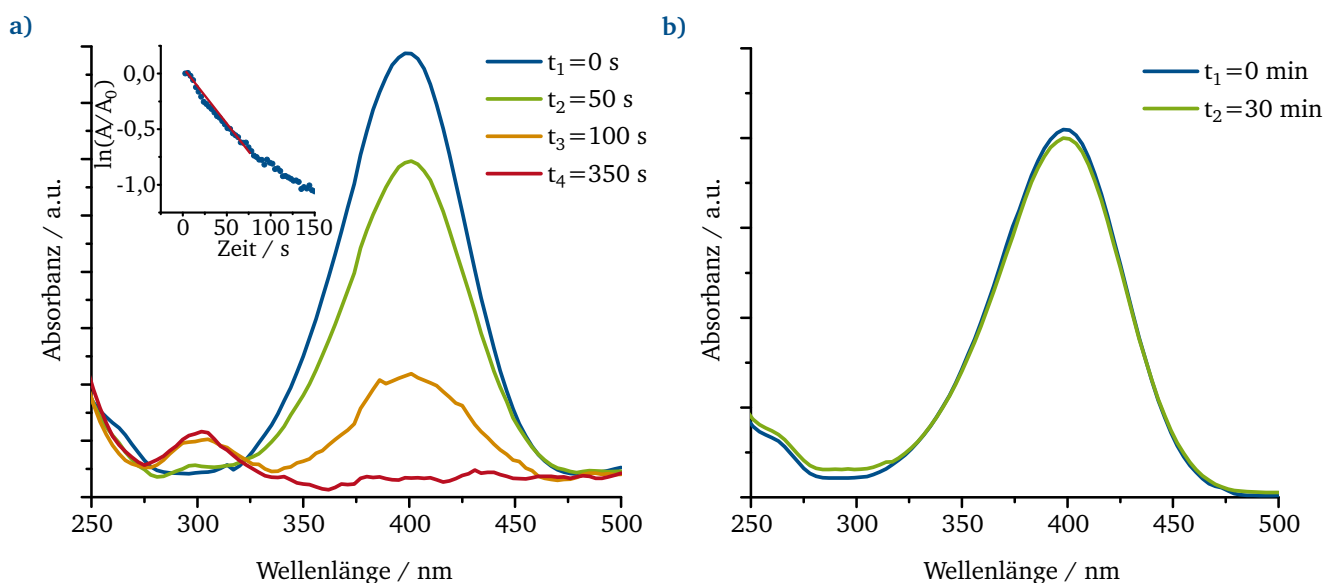


Abbildung 4.86.: UV-Vis Spektren der NiCoB-Nanoröhren mit Pd-Partikeln (a)) und der NiCo-Nanodrähte (b)) während der 4-NP Reduktion. Das Inset in Abbildung a) zeigt die Kalibrierkurve $\ln(A/A_0)$ über der Reaktionszeit^[9].

Diese Aktivität übertrifft andere geträgerte Pd-Nanopartikel-Katalysatorsysteme^[283,284]. Mögliche Gründe für die hohe Aktivität könnten synergetische Effekte des multimetallischen Systems^[285–287] oder das Fehlen von schützenden Liganden, welche die Pd-Partikel abschirmen, sein^[288].

Neben der hohen Aktivität ist es außerdem möglich, die Strukturen durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wieder einzusammeln (siehe Abbildung 4.87). Somit können Produkt und Katalysator voneinander einfach separiert werden. Zusätzlich hat die Separation keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Strukturen. In Abbildung 4.88a) ist zu erkennen, dass bei einer weiteren Verwendung die Aktivität konstant bleibt.

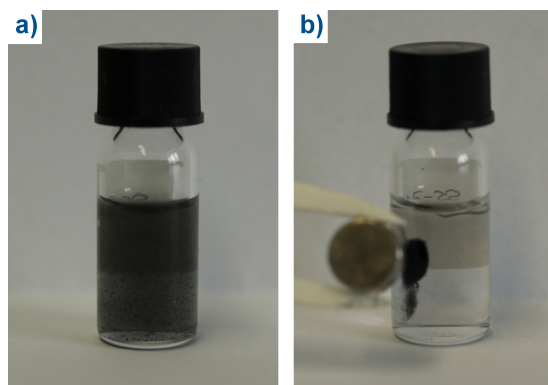


Abbildung 4.87.: Visualisierung des Wiedergewinnungsprozesses des Katalysators mit Hilfe eines externen Magnetfeldes, symbolisiert durch einen kleinen Permanentmagneten. a) Gleichmäßig verteilte Nanoröhren in der Reaktionslösung ohne angelegtes Magnetfeld. b) Extern angelegtes Magnetfeld führt zum Sammeln der Katalysatorstrukturen an der Gefäßwand ^[9].

Im Vergleich zu edelmetallbasierten Nanokatalysatoren haben die hier präsentierten Nanoröhrenkatalysatoren zwei Hauptvorteile. Die Ratenkonstante normiert auf die Edelmetallmenge ist sehr viel höher als für andere Katalysatorsysteme, wie zum Beispiel bimetallische Au/Ag-Nanostrukturen ^[286], die eine Ratenkonstante von $10,1 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ haben, oder Au Dendriten, die durch galvanischen Austausch auf stacheligen Ni-Nanodrähten gewachsen sind, welche eine Ratenkonstante von $0,875 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ haben ^[289]. Weiterhin ermöglicht die magnetische Stützstruktur (Supportstruktur) ein Einsammeln und das Wiederverwenden der Katalysatorstrukturen.

Um letztlich den geometrischen Effekt der Röhre zu untersuchen, wird unter vergleichbaren Bedingungen eine dünne NiCoB-Schicht mit Pd-Nanopartikeln auf der Oberfläche hergestellt und getestet. Obwohl der Film eine ähnliche Menge an Pd-Nanopartikeln aufweist ($m_{\text{Pd}} = 0,73 \text{ } \mu\text{g}$, bestimmt durch ICP-OES), hat dieser nahezu keine Aktivität in Bezug auf die Reduktion von 4-NP, siehe Abbildung 4.88b). Dies liegt daran, dass der Film als heterogener Katalysator betrachtet werden muss, während die Nanoröhren sich eher wie ein semi-homogenes Katalysatorsystem verhalten, wie es von Polshettiwar et al. ^[245] und Schätz et al. ^[258] beschrieben wird. Dementsprechend reicht die betrachtete Zeitskala bei dem Film nicht aus um eine Reduktion von 4-NP beobachten zu können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus der Kombination der magnetischen Trägerstruktur und der katalytisch aktiven Nanopartikeln ein höchst aktiver Katalysator hergestellt werden kann. Dieser Katalysator kann mit einfachen und flexiblen nasschemischen Abscheidungsmethoden synthetisiert werden. Die entstehenden multifunktionalen Pd-auf-NiCoB-Strukturen können als effizienter Katalysator für die Reduktion von 4-NP verwendet werden, wohingegen Pd-freie, über Elektrodeposition hergestellte NiCo-Nanodrähte in der gleichen Reaktion keine Aktivität aufweisen. Deshalb muss die hohe Aktivität durch die eingeschlossenen Pd-Nanopartikeln verursacht werden. Die auf die Pd-Menge normalisierte Ratenkonstante der hergestellten Pd-auf-NiCoB-Nanoröhren beträgt $1,54 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1}$ und übertrifft damit bereits untersuchte Systeme. Die zusätzliche Möglichkeit, die Strukturen durch die magnetische Trägerstruktur wiederzugewinnen, macht diese zu einer kosteneffizienten Lösung bei verringertem Materialeinsatz.

Mit Hilfe dieser vielseitig einsetzbaren Abscheidungsmethode ist es möglich, sehr variable bi- oder multimetallische und multifunktionale Nanostrukturen für katalytische Anwendungen herzustellen.

4.2.9 Zusammenfassung der erlangten Erkenntnisse bezüglich Nanoröhren

Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Erkenntnisse zu den Eigenschaften der ferromagnetischen Nanoröhren sollen in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst werden. Hierbei sollen die Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern und den entstehenden Strukturen sowie deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften erläutert werden.

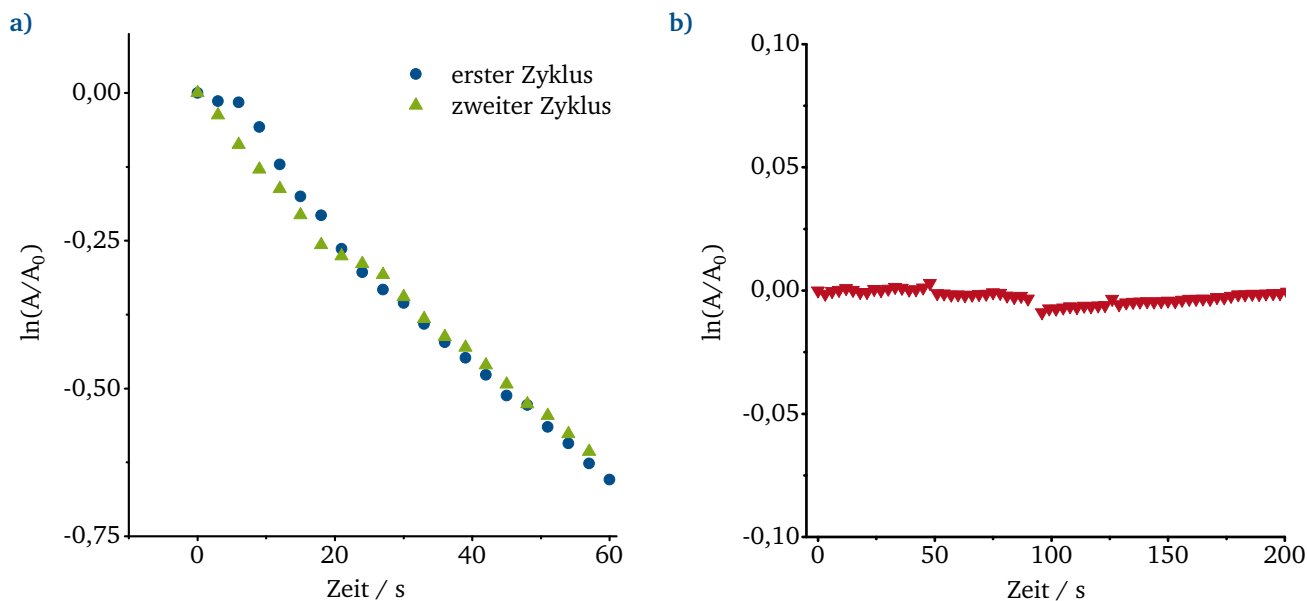


Abbildung 4.88.: Auftragung von $\ln(A/A_0)$ über die Reaktionszeit der Reduktion von 4-NP durch NaBH_4 zu 4-AP in der Gegenwart von NiCoB-Nanoröhren (a)) und einem NiCoB-Dünnschicht mit Pd-Keimen (b)). a) zeigt zwei Verwendungszyklen des Nanoröhrenkatalysators und die Aktivität reduziert sich nicht merklich. b) der Dünnschicht zeigt keine Aktivität für die Reaktion. ^[9]

Durch Weiterentwicklung der Abscheidungslösungen von Muench et al. ^[61] gelingt es Ni, Co und die Legierungen aus Ni, Co und Fe herzustellen. Je nachdem auf welchem Reduktionsmittel die Abscheidungslösung basiert, werden borhaltige Strukturen (im Fall von DMAB als Reduktionsmittel) oder rein metallische Strukturen (Reduktionsmittel Hydrazin) synthetisiert. Im Fall der borhaltigen Strukturen handelt es sich um nanokristallines Material und es können sowohl Ni, Co und alle drei Legierungssysteme in einem begrenzten, aber dennoch großen Zusammensetzungsfenster realisiert werden. Um vorhersagen zu können welche Abscheidungslösung zu welcher Legierungszusammensetzung führt, werden für die Legierungen Kalibrierungskurven erstellt.

Werden rein metallische Strukturen benötigt, wird Hydrazin als Reduktionsmittel verwendet, welches zu kristallinen Strukturen führt. Mittels dieser Abscheidung lassen sich Nickel und die auf Nickel basierenden Legierungssysteme synthetisieren. Da dies aber die Bandbreite der Möglichkeiten deutlich einschränkt, werden diese Abscheidungen nur in speziellen Fällen als Vergleich verwendet.

Nicht nur das Reduktionsmittel hat einen Einfluss auf die Morphologie und Stabilität der Abscheidung sondern auch die verwendeten Liganden bzw. Komplexbildner. So kann durch Variation dieser beispielsweise statt einem glatten Nickel-Film ein stacheliger Nickel-Film abgeschieden werden.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Eigenschaften der Nanoröhren ist die Abscheidungszeit, welche die Wandstärke bestimmt. Hier lässt sich für die Co-DMAB-Abscheidung ein linearer Zusammenhang der Wandstärke mit der Abscheidungszeit nachweisen.

Sowohl die Wandstärke, als auch die Zusammensetzung sowie die Wahl des Reduktionsmittels haben einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Nanoröhren. So haben dünnwandige Röhren zumeist eine deutlich größere Koerzitivfeldstärke sowie eine höhere remanente Magnetisierung. Dennoch zeigen die Röhren im Vergleich zu den Drähten ein eher weichmagnetisches Verhalten.

Um besser zu verstehen, warum die magnetischen Eigenschaften der Röhren so unterschiedlich von denen der Drähte sind, wurden Untersuchungen der Domänenstruktur mittels XMCD-PEEM durchgeführt. Es wurden NiFeB- und NiCoB-Nanoröhren untersucht. Hierbei wird festgestellt, dass NiFeB-Röhren eine Magnetisierung entlang der Röhre aufweisen, während die Magnetisierung bei NiCoB-Nanoröhren orthoradial vorliegt. Diese Beobachtung erklärt die im Vergleich deutlich höheren magnetischen Kennwerte der NiFeB-Röhren im Vergleich mit den anderen beiden Systemen. Die zu beobachtende orthoradiale Magnetisierung im Fall von NiCoB-Nanoröhren lässt sich erst bei einem externen Magnetfeld

von 25 mT in eine axiale Magnetisierung überführen. Eine andere Möglichkeit diese besondere Anordnung aufzulösen ist eine Wärmebehandlung bei 500 °C, bei der die Spannungen im Material abgebaut werden und die Körner wachsen. Beides führt zu einer Reduktion der orthoradialen Anisotropie.

Diese Strukturen mit orthoradialer Magnetisierung sind sehr vielversprechend für die Verwendung in 3D Racetrack-Speichermedien, da sie in einem eng gepackten Array angeordnet werden können ohne sich gegenseitig stark zu beeinflussen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Katalyse und Sensorik. Hier wird vor allem das Beispiel des rezyklierbaren NiCoB-Nanoröhrenkatalysators für den Abbau von 4-NP durch NaBH_4 zu 4-AP gezeigt. Hierbei dient die hergestellte magnetische Nanoröhre als Trägermaterial für die katalytisch aktiven Pd-Nanopartikel auf der Oberfläche. Die hergestellten Strukturen können somit in verschiedenen Anwendungen genutzt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss der Arbeit folgt eine Zusammenfassung der erlangten Erkenntnisse. Des Weiteren werden mögliche Forschungsansätze für anschließende Arbeiten und das weitere Vorgehen in diesem Forschungsbereich erörtert.

5.1 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse beider Synthesemethoden

Die nasschemische Synthese ferromagnetischer Nanostrukturen in ionenspurgeätzten Templaten ist im Laufe dieser Arbeit mittels zweier unterschiedlicher Abscheidungsverfahren durchgeführt worden. Mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung wurden Nanodrähte hergestellt, während die stromlose Abscheidung für die Synthese von Nanoröhren verwendet wurde. Nach der Entwicklung der Abscheidungslösungen für die jeweilige Methode können aufgrund einer Reihe von gut einstellbaren Syntheseparametern bei beiden Abscheidungsverfahren Nanostrukturen mit verschiedenen Geometrien, Abmessungen, Strukturflächendichten, chemischen Zusammensetzungen, kristallographischen Phasen und Texturen hergestellt werden. Jeder dieser Aspekte hat wiederum einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Strukturen.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanodrähte sind zum Beispiel primär von der äußeren Form abhängig. Das heißt, je kleiner der Durchmesser der Struktur ist, desto höher ist beispielsweise das Koerzitivfeld. Aber auch die kristallographische Textur hat vor allem bei Cobalt-Drähten mit einer intrinsischen magnetokristallinen Anisotropie einen großen Einfluss. Durch die Untersuchungsreihen in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Textur der Strukturen zum einen vom pH-Wert der Abscheidungslösung und zum anderen vom herzustellenden Drahtdurchmesser abhängt. Die besten Ergebnisse konnten in diesem Zusammenhang bei einer Drahtdicke von 81 nm und einer Abscheidungslösung mit einem pH-Wert von 6 erzielt werden. In diesem Fall stellt sich eine (002)-Textur ein, bei der sich die kristallographische c-Achse parallel zur Drahtachse ausrichtet. In dieser Konfiguration verstärken sich die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie. Somit ergibt sich für diese Drähte ein starkes anisotropes magnetisches Verhalten mit hoher Koerzitivfeldstärke und hoher remanenter Magnetisierung (rechteckige Hysterese).

Während die Magnetisierung bei Drähten hauptsächlich entlang der Drahtachse vorliegt, konnte durch diese Arbeit gezeigt werden, dass es bei NiCoB-Röhren zum Auftreten orthoradialer Magnetisierung kommt. Dies führt zu geschlossenen magnetischen Flüssen in der Röhrenwand und ruft demnach nur ein geringes Streufeld hervor. Erst durch ein extern axial angelegtes Magnetfeld von 25 mT kann die orthoradiale Magnetisierung reversibel in eine axiale überführt werden. Im Fall der NiFeB-Nanoröhren liegt die Magnetisierung, trotz gleicher Geometrie im Vergleich zu den NiCoB-Röhren, wie bei den Nanodrähten entlang der Strukturachse. Dementsprechend fallen auch die magnetischen Kennwerte der NiFeB-Strukturen deutlich höher aus als die der NiCoB-Strukturen.

Grundsätzlich ist das magnetische Verhalten der Drähte eher hartmagnetisch, da diese größtenteils eine sehr aufrechte und aufgeweitete bzw. rechteckige Hysterese aufweisen, während die Röhren sich eher weichmagnetisch verhalten (schmale und gekippte Hysterese). Dementsprechend weisen die Drähte eine im Vergleich zu den Röhren höhere Remanenz und ein höheres Koerzitivfeld auf.

Unabhängig von den magnetischen Eigenschaften können die hergestellten Strukturen auch für andere Anwendungen verwendet werden. Hier bietet sich vor allem die Katalyse an. Aufgrund der Herstellungsmethode sind die Oberflächen der Nanoröhren mit Edelmetallpartikeln besetzt, die als Keimpartikel für die Abscheidung genutzt werden. Nach der Templatentfernung liegen diese frei zugänglich in der Oberfläche der Struktur. Somit ergibt sich durch die Herstellungsmethode ein direkter Zugang zu edelmetallgeträgerten magnetischen Nanokatalysatoren, welche ohne Probleme aus der Reaktionslösung durch ein angelegtes Magnetfeld wiedergewonnen und recycelt werden können.

Mit den hergestellten Strukturen eröffnet sich ein weites Anwendungsfeld, das in dieser Arbeit aufgrund des Fokus auf die Syntheseentwicklung nicht vollständig ausgeschöpft werden konnte. Einige Ideen für andere zukünftige Nutzungsmöglichkeiten und Verbesserungen sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

5.2 Ausblick für weiteres Vorgehen und weitere Projekte

Durch die entwickelten Synthesen hat sich die Auswahlmöglichkeit an Metallen für die Beschichtung in der Arbeitsgruppe um die ferromagnetischen Metalle Ni, Co, Fe und deren Legierungen erweitert. Aufgrund des großen Parameterraums (zwei Synthesemethoden, drei Metalle, deren Legierungen und Syntheseparameter wie Zeit, Temperatur, etc.) ergeben sich neben dem untersuchten Parametern noch eine Vielzahl von Möglichkeiten für weitere Studien.

Beispielsweise ist es während dieser Arbeit nur in einem Fall möglich gewesen, die magnetischen Eigenschaften einer einzelnen Nanostruktur und nicht des Arrays zu messen. Da die Untersuchung einer einzelnen Röhre frei von Überlagerungseffekten ist^[109], wären weitere Untersuchungen spannend und wünschenswert. Allerdings sind diese Messungen sehr aufwendig und es werden spezielle Messverfahren benötigt. Wenn allerdings tatsächlich eine genaue Aussage über die Eigenschaften der einzelnen Struktur getroffen werden soll, dann ist eine solche Charakterisierung unabdingbar.

Zusätzlich zu der Verbesserung der magnetischen Charakterisierung gibt es zahlreiche weitere Möglichkeiten mit diesen Strukturen zu verfahren. Neben den weiteren Untersuchungen für Drähte und Röhren, die in den folgenden Abschnitten erörtert werden, gibt es auch die Möglichkeit, diese beiden Strukturtypen miteinander zu kombinieren.

Denkbar wären dabei Strukturen mit einer Röhre als Hülle und einem Draht als Kern. Hierfür müssten die Abscheidungsverfahren miteinander kombiniert werden. Vorstellbar wäre, dass zuerst eine Röhre abgeschieden wird, und diese anschließend mit einer nichtleitenden Oxidschicht als Sperrschicht überzogen wird, damit anschließend die Elektrodeposition des Drahtes ohne Hindernisse in der bestehenden Röhrenstruktur stattfinden kann.

So könnte beispielsweise ein magnetische Hülle mit einem elektrisch leitenden Nanodrahtkern versehen werden. Wird für die Hülle ein Material mit orthoradial orientierten Domänen verwendet, so könnten die Domänen durch einen Stromfluss im Drahtkern über „Spin-Torque“-Wechselwirkungen in Bewegung gesetzt werden. Eine solche Untersuchung könnte von großem Interesse für kommende Generationen von Speichermedien (Racetrack-Speichermedien) sein.

5.2.1 Nanodrähte

Da durch die Arbeit festgestellt wurde, dass sehr dünne Drähte mit einem hohen Aspektverhältnis deutlich hartmagnetischere Eigenschaften als dickere Drähte haben, wäre es im Bereich des Hysteresedesigns besonders interessant, zu noch kleineren Durchmessern bei gleicher Länge zu gelangen. Dazu müssten Template mit schmalen Kanälen hergestellt werden. Diese konnten im Verlauf dieser Arbeit nicht zuverlässig hergestellt werden. Es ergab sich eine Durchmesserbegrenzung nach unten von 50 nm.

Da bereits die 50 nm bis 60 nm dicken Drähte durch ihre magnetische Performance mit den deutlich dünneren Drähten, die in der Literatur beschrieben werden^[16,193] vergleichbar sind, ist die weitere Reduktion des Durchmessers in Anbetracht des Hysteresedesigns sehr vielversprechend. So könnten beispielsweise in dieser Arbeit identifizierte interessante dickere Drähte oder Drahtzusammensetzungen nochmals in der dünnen Variante hergestellt und untersucht werden.

Um aus solchen Drähten schlussendlich makroskopische Magneten herzustellen, sollten die vielversprechendsten Nanodrahtvarianten in großem Maßstab synthetisiert werden. Im Anschluss an die Synthese könnten die Strukturen nach dem Vorbild von Anagnostopoulou et al.^[29] und Sanyal et al.^[290] zu einem makroskopischen Magneten kompaktiert werden. Die über eine solche Route hergestellten Magneten besitzen die Möglichkeit, die Lücke zwischen den seltenerdfreien und seltenerdbasierten Magneten zu füllen^[29]. Jedoch gibt es in diesem Bereich bisher nur wenige Untersuchungen mit deutlich kürzeren Nanodrähten. Dementsprechend wäre die Herstellung eines solchen makroskopischen Magneten mit Drähten eines hohen Aspektverhältnisses von großem Interesse.

5.2.2 Nanoröhren

Der Synthese von Nanoröhren liegt in dieser Arbeit die stromlose Abscheidung zu Grunde. Hierbei ist es leider bisher nicht gelungen, eine zuverlässige Abscheidungslösung für Eisen-Nanoröhren mit hohen Aspektverhältnissen zu entwickeln. An dieser Stelle wurden bereits einige vielversprechende Vorversuche durchgeführt, jedoch ist bisher kein geeignetes Reduktionsmittel gefunden worden.

Einen weiteren interessanten Faktor im Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften stellt die Kristallstruktur dar. Wie in dieser Arbeit beschrieben, kommt es durch die Verwendung der borhaltigen Reduktionsmittel immer zu Bor-einlagerungen in den Strukturen, was zu einem nanokristallinen und semi-amorphen Charakter der Strukturen führt. Für eher hartmagnetische Eigenschaften sind allerdings geordnete kristalline Strukturen besser geeignet. Deshalb wäre ein weiterer interessanter Ansatz, Abscheidungslösungen mit einem geeigneten borfreien Reduktionsmittel für Co und Fe zu entwickeln.

Die magnetische Charakterisierung der mit den neu entwickelten Abscheidungslösungen hergestellten Nanostrukturen wäre von großer Wichtigkeit, damit die neu erhaltenen Kennwerte mit denen dieser Arbeit verglichen werden können, um Rückschlüsse auf den Einflussfaktor der Zusammensetzung der Abscheidungslösung ziehen zu können. Weiterhin wäre es auch von Vorteil, wenn die neuen Abscheidungslösungen so konzipiert wären, dass eine weitere Reduktion des Außendurchmessers der Strukturen möglich ist, damit Röhren eines noch höheren Aspektverhältnisses hergestellt werden können. Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Abscheidungslösungen ist es möglich, Nanoröhren mit einem Außendurchmesser von 80 nm zuverlässig herzustellen. So würde sich sogar eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften unter Variation des Außendurchmessers durchführen lassen.

Aufgrund der röhrenförmigen Struktur liegt das Abscheiden mehrerer Schichten ineinander nahe. Erste Versuche zur Herstellung dreilagiger magnetischer Nanostrukturen zur Entwicklung eines sogenannten synthetischen Antiferromagneten wurden bereits im Verlauf dieser Arbeit durchgeführt. Das Ziel hierbei ist es, magnetische Strukturen herzustellen, die ein sehr geringes resultierendes magnetisches Gesamtmoment und demnach geringe Streufelder aufweisen. Hierfür werden mittels stromloser Abscheidung und chemischer Badabscheidung zwei unterschiedliche magnetische Schichten und eine intermediäre nichtmagnetische Trennschicht in die Template eingebracht. Die Dreilagigkeit der Strukturen konnte zwar bereits nachgewiesen werden, doch aufgrund der Materialwahl von NiCoB und NiFeB als magnetische Schichten stellt sich direkt nach der Synthese noch kein geschlossener magnetischer Fluss zwischen der äußeren und inneren magnetischen Schicht ein. Dies liegt an den unterschiedlichen Konfigurationen der Magnetisierung (NiCoB: orthoradial; NiFeB: axial). Dieses Problem könnte aber mit Hilfe einer Wärmebehandlung und der damit verbunden irreversiblen Überführung der orthoradialen Magnetisierung in eine axiale Magnetisierung überwunden werden. Dies gilt es in weiteren Experimenten zu überprüfen und den Syntheseprozess für mehrlagige Strukturen zu optimieren.



A Literaturverzeichnis

- [1] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 821–842, 2011.
- [2] L. H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta, "Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, pp. 2–20, 2013.
- [3] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogués, "Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles," *Phys. Rep.*, vol. 553, pp. 1–32, 2015.
- [4] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. R167–R181, 2003.
- [5] G. Herzer, M. Vazquez, M. Knobel, A. Zhukov, T. Reininger, H. Davies, R. Grössinger, and J. Sanchez Ll., "Round table discussion: Present and future applications of nanocrystalline magnetic materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 294, pp. 252–266, 2005.
- [6] K. Nielsch and B. J. H. Stadler, "Template-based synthesis and characterization of high-density ferromagnetic nanowire arrays," *Handb. Magn. Adv. Magn.*, pp. 1–29, 2007.
- [7] J. Lenz, "A review of magnetic sensors," *Proc. IEEE*, vol. 78, no. 6, pp. 973–989, 1990.
- [8] U. Laska, C. G. Frost, G. J. Price, and P. K. Plucinski, "Easy-separable magnetic nanoparticle-supported Pd catalysts: Kinetics, stability and catalyst re-use," *J. Catal.*, vol. 268, pp. 318–328, 2009.
- [9] S. Schaefer, E.-M. Felix, F. Muench, M. Antoni, C. Lohaus, J. Brötz, U. Kunz, I. Gärtner, and W. Ensinger, "NiCo nanotubes plated on Pd seeds as a designed magnetically collectable catalyst with high noble metal utilisation," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 70033–70039, 2016.
- [10] G. Chen, S. Desinan, R. Nechache, R. Rosei, F. Rosei, and D. Ma, "Bifunctional catalytic/magnetic Ni@Ru core-shell nanoparticles," *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 6308–10, 2011.
- [11] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. J. Sellmyer, "Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 134426, 2002.
- [12] D. Richardson, S. Kingston, and F. M. F. Rhen, "Synthesis and Characterization of Ni-Fe-B Nanotubes," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 11, pp. 1–4, 2015.
- [13] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer, and H. Kronmüller, "Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 1360–1362, 2001.
- [14] X.-F. Han, S. Shamaila, and R. Sharif, "Ferromagnetic Nanowires and Nanotubes," in *Electrodeposited Nanowires and their Application*, ch. 6, pp. 141–166, InTech, 2010.
- [15] R. Singh, "Unexpected magnetism in nanomaterials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 346, pp. 58–73, 2013.
- [16] H. Pan, B. Liu, J. Yi, C. Poh, S. Lim, J. Ding, Y. Feng, C. H. A. Huan, and J. Lin, "Growth of Single-Crystalline Ni and Co Nanowires via Electrochemical Deposition and Their Magnetic Properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 3094–3098, 2005.
- [17] O. Fruchart and A. Thiaville, "Magnetism in reduced dimensions," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 6, pp. 921–933, 2005.

-
- [18] S. Dubois, J. Beuken, L. Piraux, J. Duvail, A. Fert, J. George, and J. Maurice, "Perpendicular giant magnetoresistance of NiFe/Cu and Co/Cu multilayered nanowires," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 165, pp. 30–33, 1997.
- [19] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, and J. Ansermet, "Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 3019–3021, 1994.
- [20] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, A. Asenjo, D. Navas, K. Pirota, V. Prida, O. Sánchez, and J. Baldonado, "Preparation and properties of novel magnetic composite nanostructures: Arrays of nanowires in porous membranes," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 384, pp. 36–40, 2006.
- [21] H. R. Kirchmayr, "Permanent magnets and hard magnetic materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 2763–2778, 1996.
- [22] M. A. de Boer and K. Lammertsma, "Scarcity of Rare Earth Elements," *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 2045–2055, 2013.
- [23] O. Gutfleisch and V. Franco, "Preface to the viewpoint set on: Magnetic materials for energy," *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 521–523, 2012.
- [24] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert, "Recycling of rare earths: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013.
- [25] O. Akdogan, A. Dobrynin, D. Le Roy, N. M. Dempsey, and D. Givord, "Superferrimagnetism in hard Nd-Fe-B thick films, an original concept for coercivity enhancement," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, p. 17A764, 2014.
- [26] National Academy of Engineering, "Frontiers of Engineering: Reports on Leading-Edge Engineering from the 2012 Symposium," tech. rep., National Academies, Washington, DC, 2012.
- [27] R. Skomski and J. M. D. Coey, "Giant energy product in nanostructured two-phase magnets," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 15812–15816, 1993.
- [28] S. Ener, J. Kroder, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, "The search for room temperature tetragonal phases of Fe-Mn-Ga: A reactive crucible melting approach," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 198–204, 2016.
- [29] E. Anagnostopoulou, B. Grindi, L.-M. Lacroix, F. Ott, I. Panagiotopoulos, and G. Viau, "Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 4020–4029, 2016.
- [30] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, and J. P. Liu, "High energy product developed from cobalt nanowires.," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5345, 2014.
- [31] A. G. Kusne, T. Gao, A. Mehta, L. Ke, M. C. Nguyen, K.-m. Ho, V. Antropov, C.-Z. Wang, M. J. Kramer, C. Long, and I. Takeuchi, "On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6367, 2015.
- [32] B. Balamurugan, B. Das, W. Y. Zhang, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, "Hf-Co and Zr-Co alloys for rare-earth-free permanent magnets," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, p. 64204, 2014.
- [33] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Güth, R. Gauß, O. Gutfleisch, M. Buchert, B.-M. Steenari, T. Van Gerven, P. T. Jones, and K. Binnemans, "REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review," *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, pp. 122–149, 2017.
- [34] D. Schüler, M. Buchert, D. Liu, and R. Liu, "Study on Rare Earths and Their Recycling," tech. rep., 2011.
- [35] R. Skomski, "Nanomagnetics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, pp. R841–R896, 2003.

-
- [36] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 1770–1783, 1996.
- [37] J. Martin, J. Nogues, K. Liu, J. Vicent, and I. K. Schuller, "Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 256, pp. 449–501, 2003.
- [38] G. Lövestam, H. Rauscher, G. Roebben, B. S. Klüttgen, N. Gibson, J.-P. Putaud, and H. Stamm, "Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes," tech. rep., Joint Research Centre of the European Commission, 2010.
- [39] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures : Synthesis , Characterization , and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 353–389, 2003.
- [40] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, and R. F. Willis, "Magnetic nanostructures," *Adv. Phys.*, vol. 47, pp. 511–597, 1998.
- [41] R. Ferré, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux, and S. Dubois, "Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 14066–14075, 1997.
- [42] J. Duan, J. Liu, T. W. Cornelius, H. Yao, D. Mo, Y. Chen, L. Zhang, Y. Sun, M. Hou, C. Trautmann, and R. Neumann, "Magnetic and optical properties of cobalt nanowires fabricated in polycarbonate ion-track templates," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, pp. 2567–2570, 2009.
- [43] R. P. Cowburn, "Property variation with shape in magnetic nanoelements," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. R1–R16, 2000.
- [44] B. R. Danger, D. Fan, J. P. Vivek, and I. J. Burgess, "Electrochemical studies of capping agent adsorption provide insight into the formation of anisotropic gold nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 11018–26, 2012.
- [45] Z.-Y. Lv, L.-P. Mei, W.-Y. Chen, J.-J. Feng, J.-Y. Chen, and A.-J. Wang, "Shaped-controlled electrosynthesis of gold nanodendrites for highly selective and sensitive SERS detection of formaldehyde," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 201, pp. 92–99, 2014.
- [46] C. R. Martin, "Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach.," *Science*, vol. 266, pp. 1961–6, 1994.
- [47] A. Ertan, S. Tewari, and O. Talu, "Electrodeposition of nickel nanowires and nanotubes using various templates," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 3, pp. 287–295, 2008.
- [48] E. Ferain and R. Legras, "Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 208, pp. 115–122, 2003.
- [49] P. Apel, I. Blonskaya, S. Dmitriev, O. Orellovitch, and B. Sartowska, "Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the "paradoxical" pore shape," *J. Memb. Sci.*, vol. 282, pp. 393–400, 2006.
- [50] F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, "Deposition of Nanofilms inside a Polymer Template: Formation of Metal Nanotubes," *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 578–584, 2012.
- [51] D. X. Chen, J. a. Brug, and R. B. Goldfarb, "Demagnetizing factors for cylinders," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 27, no. 4, pp. 3601–3619, 1991.
- [52] W. Ensinger and P. Vater, "Diameter distributions of metallic nanowires formed by galvanic deposition inside polymer matrix pores," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, pp. 609–613, 2005.
- [53] F. Muench, E. M. Felix, M. Rauber, S. Schaefer, M. Antoni, U. Kunz, H. J. Kleebe, C. Trautmann, and W. Ensinger, "Electrodeposition and electroless plating of hierarchical metal superstructures composed of 1D nano- and microscale building blocks," *Electrochim. Acta*, vol. 202, pp. 47–54, 2016.

- [54] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, and J. Thonstad, "Current efficiency and kinetics of cobalt electrodeposition in acid chloride solutions. Part I: The influence of current density, pH and temperature," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, pp. 675–680, 2007.
- [55] M. Rauber, J. Bro, J. Duan, J. Liu, S. Mu, R. Neumann, O. Picht, M. E. Toimil-molares, and W. Ensinger, "Segmented All-Platinum Nanowires with Controlled Morphology through Manipulation of the Local Electrolyte Distribution in Fluidic Nanochannels during Electrodeposition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 22502–22507, 2010.
- [56] V. d. R. Caffarena, J. L. Capitaneo, R. A. Simão, and A. P. Guimarães, "Preparation of electrodeposited cobalt nanowires," *Mater. Res.*, vol. 9, pp. 205–208, 2006.
- [57] T. N. Narayanan, M. M. Shaijumon, L. Ci, P. M. Ajayan, and M. R. Anantharaman, "On the growth mechanism of nickel and cobalt nanowires and comparison of their magnetic properties," *Nano Res.*, vol. 1, pp. 465–473, 2008.
- [58] D. Richardson and F. M. F. Rhen, "Magnetic Properties of electroless deposited Ni-Cu-B nanotube arrays," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 11, pp. 1–4, 2014.
- [59] P. Sahoo and S. K. Das, "Tribology of electroless nickel coatings – A review," *Mater. Des.*, vol. 32, pp. 1760–1775, 2011.
- [60] J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review," *J. Alloys Compd.*, vol. 571, pp. 183–204, 2013.
- [61] F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth, and W. Ensinger, "Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel-boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts," *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 243–252, 2013.
- [62] S. Schaefer, F. Muench, E. Mankel, A. Fuchs, J. Brötz, U. Kunz, and W. Ensinger, "Double-Walled Ag – Pt Nanotubes Fabricated by Galvanic Replacement and Dealloying: Effect of Composition on the Methanol Oxidation Activity," *Nano*, vol. 10, p. 1550085, 2015.
- [63] H. Li, J. Liao, Y. Feng, S. Yu, X. Zhang, and Z. Jin, "Controlled synthesis of three-dimensional CoNi microstructures composed of single crystal CoNi nanoleaves," *CrystEngComm*, vol. 14, p. 2974, 2012.
- [64] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, J. M. Zhang, and D. Y. Shen, "Evidence for the Monolayer Assembly of Poly(vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 12877–12881, 2004.
- [65] M. Boehme and W. Ensinger, "From Nanowheat to Nanograss: A Preparation Method to Achieve Free Standing Nanostructures Having a High Length/Diameter Aspect Ratio," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, pp. 373–375, 2011.
- [66] P. P. Nguyen, "Fabrication and Characterization of Uniform Metallic Nanostructures Using Nanochannel Glass," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, p. 247, 1998.
- [67] Y. Zhang, Z. Cui, L. Li, L. Guo, and S. Yang, "Two-dimensional structure Au nanosheets are super active for the catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 14656–14661, 2015.
- [68] M. Wen, Y. F. Wang, F. Zhang, and Q. S. Wu, "Nanostructures of Ni and NiCo amorphous alloys synthesized by a double composite template approach," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 5960–5966, 2009.
- [69] Y. He, X. Wu, G. Lu, and G. Shi, "Fabrication of two-dimensional staggered silver nanosheets on an aluminium foil," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 791–796, 2005.
- [70] S. V. Kuchibhatla, A. Karakoti, D. Bera, and S. Seal, "One dimensional nanostructured materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 699–913, 2007.

-
- [71] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, "Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 435–445, 1999.
- [72] G. Kartopu and O. Yal, "Fabrication and Applications of Metal Nanowire Arrays Electrodeposited in Ordered Porous Templates," in *Electrodeposited Nanowires and their Application*, pp. 113–140, InTech, 2010.
- [73] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, "Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 096105, 2006.
- [74] Y. Wu and P. Yang, "Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 3165–3166, 2001.
- [75] C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, and K. Philippot, "Controlled metal nanostructures: Fertile ground for coordination chemists," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 308, pp. 409–432, 2015.
- [76] P. R. Sajanlal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, "Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions," *Nano Rev.*, vol. 2, p. 5883, 2011.
- [77] C. M. Lieber, "One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications," *Solid State Commun.*, vol. 107, pp. 607–616, 1998.
- [78] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, and G. A. Somorjai, "Probing the interaction of poly (vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR," *J. Phy. Chem. B*, vol. 110, pp. 23052–9, 2006.
- [79] L. Fan and R. Guo, "Growth of Dendritic Silver Crystals in CTAB/SDBS Mixed-Surfactant Solutions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, pp. 2150–2156, 2008.
- [80] J. Xiao and L. Qi, "Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals.," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 1383–96, 2011.
- [81] A. R. Tao, S. Habas, and P. Yang, "Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals," *Small*, vol. 4, pp. 310–325, 2008.
- [82] F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, "4-(Dimethylamino)pyridine as a Powerful Auxiliary Reagent in the Electroless Synthesis of Gold Nanotubes," *Langmuir*, vol. 27, pp. 430–435, 2011.
- [83] J. Vivek and I. J. Burgess, "Crystallographic dependence of 4-dimethylaminopyridine electrosorption on gold," *Electrochim. Acta*, vol. 88, pp. 688–696, 2013.
- [84] N. D. Petkovich and A. Stein, "Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 3721–3739, 2013.
- [85] Y. Yamauchi and K. Kuroda, "Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Template Approach," *Chem. – An Asian J.*, vol. 3, pp. 664–676, 2008.
- [86] D. Ishii, T. Nagashima, M. Udatsu, R.-D. Sun, Y. Ishikawa, S. Kawasaki, M. Yamada, T. Iyoda, and M. Nakagawa, "Pd-Promoted Ni-P Electroless Deposition on a Hydrogen-Bonded Molecular Surface of a Supramolecular Fibrous Template," *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 2152–2158, 2006.
- [87] P. Gao, C. Zhan, and M. Liu, "Controlled Synthesis of Double- and Multiwall Silver Nanotubes with Template Organogel from a Bolaamphiphile," *Langmuir*, vol. 22, pp. 775–779, 2006.
- [88] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, pp. 6725–6760, 2003.

-
- [89] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. a. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, "Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates.," *Science*, vol. 290, pp. 2126–9, 2000.
- [90] Z. Yang, Y. Zhang, and Z. Schnepf, "Soft and hard templating of graphitic carbon nitride," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 14081–14092, 2015.
- [91] A. Takai, Y. Yamauchi, and K. Kuroda, "Fabrication of mesoporous Pt nanotubes utilizing dual templates under a reduced pressure condition," *Chem. Commun.*, p. 4171, 2008.
- [92] C.-C. Han, M.-Y. Bai, and J.-T. Lee, "A New and Easy Method for Making Ni and Cu Microtubules and Their Regularly Assembled Structures," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 4260–4268, 2001.
- [93] H. Zhang, X. Zou, J. Liang, X. Ma, Z. Tang, and J. Sun, "Development of electroless silver plating on Para-aramid fibers and growth morphology of silver deposits," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 3363–3371, 2012.
- [94] M. A. Lim, D. H. Kim, C.-O. Park, Y. W. Lee, S. W. Han, Z. Li, R. S. Williams, and I. Park, "A new route toward ultrasensitive, flexible chemical sensors: metal nanotubes by wet-chemical synthesis along sacrificial nanowire templates.," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 598–608, 2012.
- [95] S. Guo, S. Dong, and E. Wang, "A general method for the rapid synthesis of hollow metallic or bimetallic nano-electrocatalysts with urchinlike morphology," *Chemistry*, vol. 14, pp. 4689–95, 2008.
- [96] Y. Deng, H. Wang, L. Xu, Y. Wu, C. Zhong, and W. Hu, "Autocatalytic-assembly based on self-decomposing templates: a facile approach toward hollow metal nanostructures," *RSC Adv.*, vol. 3, p. 4666, 2013.
- [97] Y. Sun, "Silver nanowires – unique templates for functional nanostructures," *Nanoscale*, vol. 2, p. 1626, 2010.
- [98] C. Trautmann, "Observation and chemical treatment of heavy-ion tracks in polymers," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 105, pp. 81–85, 1995.
- [99] P. Apel, "Track etching technique in membrane technology," *Radiat. Meas.*, vol. 34, pp. 559–566, 2001.
- [100] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, and C. E. Ford, "Nanochannel Array Glass," *Science*, vol. 258, pp. 783–785, 1992.
- [101] D. H. Pearson and R. J. Tonucci, "Nanochannel Glass Replica Membranes," *Science*, vol. 270, pp. 68–70, 1995.
- [102] a. D. Berry, R. J. Tonucci, and M. Fatemi, "Fabrication of GaAs and InAs wires in nanochannel glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 2846, 1996.
- [103] H. Zhao, C. Wang, R. Vellacheri, M. Zhou, Y. Xu, Q. Fu, M. Wu, F. Grote, and Y. Lei, "Self-Supported Metallic Nanopore Arrays with Highly Oriented Nanoporous Structures as Ideally Nanostructured Electrodes for Supercapacitor Applications," *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 7654–7659, 2014.
- [104] A. Eftekhari, R. Alkire, Y. Gogotsi, and P. Simon, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [105] C. Bran, E. M. Palmero, Z.-A. Li, R. P. del Real, M. Spasova, M. Farle, and M. Vázquez, "Correlation between structure and magnetic properties in Cox Fe100-x nanowires: the roles of composition and wire diameter," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, p. 145304, 2015.
- [106] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu, "Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1039, 2001.

-
- [107] F. Grote, R.-S. Kühnel, A. Balducci, and Y. Lei, "Template assisted fabrication of free-standing MnO₂ nanotube and nanowire arrays and their application in supercapacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 053904, 2014.
- [108] C. R. Martin, "Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 1739–1746, 1996.
- [109] V. Vega, T. Böhnert, S. Martens, M. Waleczek, J. M. Montero-Moreno, D. Görlitz, V. M. Prida, and K. Nielsch, "Tuning the magnetic anisotropy of Co-Ni nanowires: comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide membranes," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 465709, 2012.
- [110] K. S. Napolskii, I. V. Roslyakov, A. A. Eliseev, D. I. Petukhov, A. V. Lukashin, S. F. Chen, C. P. Liu, and G. A. Tsirlina, "Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential," *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 2378–2384, 2011.
- [111] L. Dauginet-De Pra, E. Ferain, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, "Fabrication of a new generation of track-etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 196, pp. 81–88, 2002.
- [112] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*. Berkeley : University of California Press, 1975.
- [113] Z. Zhu, Y. Sun, C. Liu, J. Liu, and Y. Jin, "Chemical modifications of polymer films induced by high energy heavy ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 193, pp. 271–277, 2002.
- [114] D. Severin, W. Ensinger, R. Neumann, C. Trautmann, G. Walter, I. Alig, and S. Dudkin, "Degradation of polyimide under irradiation with swift heavy ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 236, pp. 456–460, 2005.
- [115] P. Y. Apel and S. N. Dmitriev, "Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 013002–013009, 2011.
- [116] P. Apel, "Heavy particle tracks in polymers and polymeric track membranes," *Radiat. Meas.*, vol. 25, pp. 667–674, 1995.
- [117] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer, "Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology," *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, pp. 5497–5505, 1997.
- [118] D. Mo, J. Liu, J. Duan, H. Yao, H. Latif, D. Cao, Y. Chen, S. Zhang, P. Zhai, and J. Liu, "Fabrication of different pore shapes by multi-step etching technique in ion-irradiated PET membranes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 333, pp. 58–63, 2014.
- [119] M. Bryk, A. Kobets, A. Kryshchal, I. Vorobyova, and B. Zajtsev, "Investigation of porous structure in the PET films irradiated with Ar ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 251, pp. 419–424, 2006.
- [120] E. Ferain and R. Legras, "Characterisation of nanoporous particle track etched membrane," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 131, pp. 97–102, 1997.
- [121] H. Mukaibo, L. P. Horne, D. Park, and C. R. Martin, "Controlling the Length of Conical Pores Etched in Ion-Tracked Poly(ethylene terephthalate) Membranes," *Small*, vol. 5, pp. 2474–2479, 2009.
- [122] D. Gu, H. Baumgart, T. M. Abdel-Fattah, and G. Namkoong, "Synthesis of Nested Coaxial Multiple-Walled Nanotubes by Atomic Layer Deposition," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 753–758, 2010.

-
- [123] F. Liu, J. Y. Lee, and W. Zhou, "Template Preparation of Multisegment PtNi Nanorods as Methanol Electro-oxidation Catalysts with Adjustable Bimetallic Pair Sites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 17959–17963, 2004.
- [124] C. Larson and J. R. Smith, "Recent trends in metal alloy electrolytic and electroless plating research: a review," *Trans. IMF*, vol. 89, no. 6, pp. 333–341, 2011.
- [125] M. Antoni, F. Muench, U. Kunz, J. Brötz, W. Donner, and W. Ensinger, "Electrocatalytic applications of platinum-decorated TiO₂ nanotubes prepared by a fully wet-chemical synthesis," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 7754–7767, 2017.
- [126] F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, and W. Ensinger, "Fabrication of porous rhodium nanotube catalysts by electroless plating," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 12784, 2012.
- [127] F. Muench, U. Kunz, H. F. Wardenga, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, "Metal Nanotubes and Nanowires with Rhombohedral Cross-Section Electrolessly Deposited in Mica Templates," *Langmuir*, vol. 30, pp. 10878–10885, 2014.
- [128] A. J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [129] L. Philippe, N. Kacem, and J. Michler, "Electrochemical Deposition of Metals Inside High Aspect Ratio Nano-electrode Array: Analytical Current Expression and Multidimensional Kinetic Model for Cobalt Nanostructure Synthesis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 5229–5235, 2007.
- [130] J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, G. Rivero, P. Marin, and A. Hernando, "Magnetoelectrolysis of Co nanowire arrays grown in a track-etched polycarbonate membrane," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 312, pp. 99–106, 2007.
- [131] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien, "Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires," *Science (80-.)*, vol. 261, pp. 1316–1319, 1993.
- [132] Carl Roth GmbH + Co. KG., "Sicherheitsdatenblatt (MSDS) Kobalt(II)-Sulfat-Heptahydrat."
- [133] S. Ge, C. Li, X. Ma, W. Li, L. Xi, and C. X. Li, "Approach to fabricating Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy: Application of a magnetic field during deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 509–511, 2001.
- [134] Z. Shaterabadi, S. Soltanian, M. Koohbor, A. Salimi, and P. Servati, "Modification of microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co nanowire arrays: A study of the effect of external magnetic field, electrolyte acidity and annealing process," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 389–397, 2015.
- [135] E. Garcia, J. Santos, E. Pereira, and M. Freitas, "Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique," *J. Power Sources*, vol. 185, pp. 549–553, 2008.
- [136] J. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, and E. Pereira, "Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance," *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 1960–1966, 2006.
- [137] J. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, and E. Pereira, "Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 644–649, 2007.
- [138] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová, and R. M. Smith, "Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, pp. 957–972, 2006.
- [139] E. Chassaing, M. Jousselein, and R. Wiart, "The kinetics of nickel electrodeposition," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 157, pp. 75–88, 1983.
- [140] A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann, "Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths," *Electrochim. Acta*, vol. 29, pp. 557–566, 1984.

-
- [141] S. L. Díaz, J. A. Calderón, O. E. Barcia, and O. R. Mattos, "Electrodeposition of iron in sulphate solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 7426–7435, 2008.
- [142] C. Fan and D. Piron, "Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities," *Electrochim. Acta*, vol. 41, pp. 1713–1719, 1996.
- [143] P. Vanysek, "Electrochemical series," in *CRC Handb. Chem. Physics. 92th Ed.* (W. M. Haynes, ed.), ch. 5, pp. 80–89, CRC Press, 2000.
- [144] A. Saedi and M. Ghorbani, "Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, pp. 417–423, 2005.
- [145] K. Kok, C. Hangarter, B. Goldsmith, I. Ng, N. Saidin, and N. Myung, "Synthesis and characterization of electro-deposited permalloy (Ni₈₀Fe₂₀)/Cu multilayered nanowires," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 3876–3881, 2010.
- [146] A. Bai and C.-C. Hu, "Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry," *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 3447–3456, 2002.
- [147] C. Rao and D. Trivedi, "Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 613–631, 2005.
- [148] H. O. Ali and I. R. A. Christie, "A review of electroless gold deposition processes," *Gold Bull.*, vol. 17, pp. 118–127, 1984.
- [149] F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, "Ligand-optimized electroless synthesis of silver nanotubes and their activity in the reduction of 4-nitrophenol," *Nanotechnology*, vol. 22, pp. 415602–415610, 2011.
- [150] P. Shao, G. Ji, and P. Chen, "Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation," *J. Memb. Sci.*, vol. 255, pp. 1–11, 2005.
- [151] I. A. Abu-Isa, "Metal Plating of Polymeric Surfaces," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 2, pp. 29–65, 1973.
- [152] V. P. V. Menon and C. C. R. Martin, "Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles," *Anal. Chem.*, vol. 67, pp. 1920–1928, 1995.
- [153] S. Okada, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, "An electroless deposition technique for the synthesis of highly active and nano-sized Pd particles on silica nanosphere," *Catal. Today*, vol. 185, pp. 109–112, 2012.
- [154] I. Ohno, O. Wakabayashi, and S. Haruyama, "Anodic Oxidation of Reductants in Electroless Plating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, pp. 2323–2330, 1985.
- [155] S. Arai, Y. Imoto, Y. Suzuki, and M. Endo, "Fabrication of Ni-B alloy coated vapor-grown carbon nanofibers by electroless deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 49, pp. 1484–1490, 2011.
- [156] B. Bercu, I. Enculescu, and R. Spohr, "Copper tubes prepared by electroless deposition in ion track templates," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 225, pp. 497–502, 2004.
- [157] R. Gilliam, S. Thorpe, and D. Kirk, "A nucleation and growth study of gold nanowires and nanotubes in polymeric membranes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, pp. 233–239, 2007.
- [158] E.-M. Felix, F. Muench, and W. Ensinger, "Green plating of high aspect ratio gold nanotubes and their morphology-dependent performance in enzyme-free peroxide sensing," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 24504–24510, 2014.

- [159] E.-M. Felix, M. Antoni, I. Pause, S. Schaefer, U. Kunz, N. Weidler, F. Muench, and W. Ensinger, "Template-based synthesis of metallic Pd nanotubes by electroless deposition and their use as catalysts in the 4-nitrophenol model reaction," *Green Chem.*, vol. 18, pp. 558–564, 2016.
- [160] W. Wang, N. Li, X. Li, W. Geng, and S. Qiu, "Synthesis of metallic nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide template through electroless deposition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, pp. 1417–1423, 2006.
- [161] F. Wang, S. Arai, and M. Endo, "Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process," *Electrochem. commun.*, vol. 6, pp. 1042–1044, 2004.
- [162] Y. H. Chen, J. L. Duan, H. J. Yao, D. Mo, T. Q. Liu, T. S. Wang, M. D. Hou, Y. M. Sun, and J. Liu, "Facile preparation and magnetic properties of Ni nanotubes in polycarbonate ion-track templates," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 441, pp. 1–5, 2014.
- [163] X.-Z. Li, K.-L. Wu, Y. Ye, and X.-W. Wei, "Controllable synthesis of Ni nanotube arrays and their structure-dependent catalytic activity toward dye degradation," *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 4406–4413, 2014.
- [164] X. Zhao, F. Muench, S. Schaefer, J. Brötz, M. Duerrschabel, L. Molina-Luna, H.-J. Kleebe, S. Liu, J. Tan, and W. Ensinger, "Electroless decoration of macroscale foam with nickel nano-spikes: A scalable route toward efficient catalyst electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 65, pp. 39–43, 2016.
- [165] S. Arai, M. Kobayashi, T. Yamamoto, and M. Endo, "Pure-Nickel-Coated Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Electroless Deposition," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, p. D94, 2010.
- [166] E. M. Zahran, D. Bhattacharyya, and L. G. Bachas, "Development of reactive Pd/Fe bimetallic nanotubes for dechlorination reactions," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 10454, 2011.
- [167] K. Eom, K. Cho, and H. Kwon, "Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt–phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution," *J. Power Sources*, vol. 180, pp. 484–490, 2008.
- [168] X. Wang, "Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 967–972, 2004.
- [169] T. Jayaraman, V. Venkatesan, and H. Udupa, "Cyclic voltammetric studies of electroless cobalt in NaOH," *Electrochim. Acta*, vol. 20, pp. 209–213, 1975.
- [170] X. Yuan, G. Wu, T. Xie, B. Geng, Y. Lin, G. Meng, and L. Zhang, "Autocatalyzed template fabrication and magnetic study of Co-Fe-P nanowire arrays," *Solid State Sci.*, vol. 6, pp. 735–738, 2004.
- [171] A. Azizi, M. Mohammadi, and S. K. Sadrnezhad, "End-closed NiCoFe-B nanotube arrays by electroless method," *Mater. Lett.*, vol. 65, pp. 289–292, 2011.
- [172] L. Chen, L. Kuai, X. Yu, W. Li, and B. Geng, "Advanced Catalytic Performance of Au-Pt Double-Walled Nanotubes and Their Fabrication through Galvanic Replacement Reaction," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, pp. 11753–11758, 2013.
- [173] Z. Chen, M. Waje, W. Li, and Y. Yan, "Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, pp. 4060–4063, 2007.
- [174] H. Kronmüller, "General Micromagnetic Theory," in *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [175] Nicola A. Spaldin, *Magnetic Materials - Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2011.

-
- [176] C.-G. Stefanita, *From Bulk to Nano - The Many Sides of Magnetism*, vol. 117 of *Springer Series in Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [177] M. Vazquez, *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Elsevier Science, 2015.
- [178] K. Ž. Rožman, D. Pečko, L. Suhodolčan, P. J. McGuinness, and S. Kobe, “Electrochemical syntheses of soft and hard magnetic Fe₅₀Pd₅₀-based nanotubes and their magnetic characterization,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 551–555, 2011.
- [179] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, “Fluxmetric and magnetometric demagnetizing factors for cylinders,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, pp. 135–146, 2006.
- [180] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford Graduate Texts. Oxford University Press, 2008.
- [181] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Physical Electronics, Inc., 1995.
- [182] M. Staňo, S. Schaefer, A. Wartelle, M. Rioult, R. Belkhou, A. Sala, T. O. Menteş, A. Locatelli, L. Cagnon, B. Trapp, S. Bochmann, S. Martin, E. Gautier, J.-C. Toussaint, W. Ensinger, and O. Fruchart, “Imaging magnetic flux-closure domains and domain walls in electroless-deposited CoNiB nanotubes,” *arXiv:1704.06614v1*, pp. 1–7, 2017.
- [183] A. Ramazani, M. Almasi-Kashi, E. Golafshan, and M. Arefpour, “Magnetic behavior of as-deposited and annealed CoFe and CoFeCu nanowire arrays by ac-pulse electrodeposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 402, pp. 42–47, 2014.
- [184] S. H. Hong, S. H. Ahn, I. Choi, S. G. Pyo, H.-J. Kim, J. H. Jang, and S.-K. Kim, “Fabrication and evaluation of nickel cobalt alloy electrocatalysts for alkaline water splitting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 146–152, 2014.
- [185] O. Dragos, H. Chiriac, N. Lupu, M. Grigoras, and I. Tabakovic, “Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5–55% Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, pp. D83–D94, 2016.
- [186] M. Schwartz, N. V. Myung, and K. Nobe, “Electrodeposition of Iron Group-Rare Earth Alloys from Aqueous Media,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. C468, 2004.
- [187] D. Kim, D. Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. a. Sumodjo, and N. V. Myung, “Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, pp. 819–830, 2003.
- [188] Y. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, V. a. Kukareko, and a. V. Mazanik, “Electrodeposited Ni-Co-B Alloy Coatings: Preparation and Properties,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, pp. D620–D627, 2014.
- [189] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Vas’ko, V. Sapozhnikov, and M. Kief, “Effect of Magnetic Field on Electrode Reactions and Properties of Electrodeposited NiFe Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, p. C635, 2003.
- [190] J. U. Cho, J.-H. Wu, J. H. Min, J. H. Lee, H.-L. Liu, and Y. K. Kim, “Effect of field deposition and pore size on Co/Cu barcode nanowires by electrodeposition,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, pp. 2420–2422, 2007.
- [191] T. W. Cornelius, J. Brotz, N. Chtanko, D. Dobrev, G. Miehe, R. Neumann, and M. E. T. Mollares, “Controlled fabrication of poly- and single-crystalline bismuth nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 16, pp. S246–S249, 2005.
- [192] C. Stegmann, F. Muench, M. Rauber, M. Hottes, J. Brötz, U. Kunz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, “Platinum nanowires with pronounced texture, controlled crystallite size and excellent growth homogeneity fabricated by optimized pulsed electrodeposition,” *RSC Adv.*, vol. 4, p. 4804, 2014.

-
- [193] A. Ursache, J. T. Goldbach, T. P. Russell, and M. T. Tuominen, "Pulse electrodeposition and electrochemical quartz crystal microbalance techniques for high perpendicular magnetic anisotropy cobalt nanowire arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 10J322, 2005.
- [194] M. Yi, O. Gutfleisch, and B.-X. Xu, "Micromagnetic simulations on the grain shape effect in Nd-Fe-B magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, p. 033903, 2016.
- [195] N. Biziere, R. Lassalle Ballier, M. C. Clochard, M. Viret, T. L. Wade, E. Balanzat, and J. E. Wegrowe, "Synthesis and magnetic reversal of bi-conical Ni nanostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 063906, 2011.
- [196] V. Caffarena, A. Guimarães, W. Folly, E. Silva, and J. Capitaneo, "Magnetic behavior of electrodeposited cobalt nanowires using different electrolytic bath acidities," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 107, pp. 297–304, 2008.
- [197] E. Y. Tonkov and E. G. Ponyatovsky, *Phase Transformations of Elements Under High Pressure*. CRC Press, 2004.
- [198] J. Sanchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Multigner, P. Marin, A. Hernando, and G. Rivero, "Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 184424, 2009.
- [199] T. Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, and J. Yahalom, "Structure of Electrodeposited Cobalt," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, p. C75, 2002.
- [200] N. Chaure, P. Stamenov, F. Rhen, and J. Coey, "Oriented cobalt nanowires prepared by electrodeposition in a porous membrane," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291, pp. 1210–1213, 2005.
- [201] S. Valizadeh, J. George, P. Leisner, and L. Hultman, "Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles," *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 865–874, 2001.
- [202] Huang, L. Li, X. Luo, Zhu, and Li, "Orientation-Controlled Synthesis and Ferromagnetism of Single Crystalline Co Nanowire Arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 1468–1472, 2008.
- [203] K. Krishnaveni, T. Sankara Narayanan, and S. Seshadri, "Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 190, pp. 115–121, 2005.
- [204] D. Richardson and F. M. F. Rhen, "Increasing the Magnetization of Electrolessly Deposited Ni₂B Nanotubes," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 11, pp. 1–4, 2015.
- [205] D. Richardson and F. Rhen, "The Diverse Nanostructure of Electroless Plated CoNiFeB Alloy: Thin Film, Nanotubes and Nanoparticles," *Phys. Procedia*, vol. 75, pp. 1158–1166, 2015.
- [206] H. Brintzinger and G. Hesse, "Salze und Komplexverbindungen der Nitrilotriessigsäure," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 249, pp. 299–307, 1942.
- [207] N. Lundquist, H. P. Myers, and R. Westin, "The paramagnetic properties of the monoborides of V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Philos. Mag.*, vol. 7, pp. 1187–1195, 1962.
- [208] C. Sun and V. L. Pokrovsky, "Magnetic properties of a long, thin-walled ferromagnetic nanotube," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 355, pp. 121–130, 2014.
- [209] K. Dhanapal, T. A. Revathy, V. Narayanan, and A. Stephen, "Structural and Magnetic Studies of Nickel-Boron alloy," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng.*, vol. 1, pp. 292–296, 2014.
- [210] Y. L. Li, S. L. Tang, R. Xie, Y. Wang, M. Yang, J. L. Gao, W. B. Xia, and Y. W. Du, "Fabrication and magnetic properties of free-standing Ni nanotube arrays with controllable wall thickness," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 052402, 2012.

-
- [211] S. J. Son, J. Reichel, B. He, M. Schuchman, and S. B. Lee, "Magnetic Nanotubes for Magnetic-Field-Assisted Bioseparation, Biointeraction, and Drug Delivery," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 7316–7317, 2005.
- [212] N. Usov, A. Zhukov, and J. Gonzalez, "Domain walls and magnetization reversal process in soft magnetic nanowires and nanotubes," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, pp. 255–261, 2007.
- [213] L. Thomas and S. Parkin, "Current Induced Domain-wall Motion in Magnetic Nanowires," in *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 1363–1367, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [214] S. Parkin and S.-H. Yang, "Memory on the racetrack," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 195–198, 2015.
- [215] J. Kimling, F. Kronast, S. Martens, T. Böhnert, M. Martens, J. Herrero-Albillos, L. Tati-Bismaths, U. Merkt, K. Nielsch, and G. Meier, "Photoemission electron microscopy of three-dimensional magnetization configurations in core-shell nanostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 174406, 2011.
- [216] S. Jamet, S. Da Col, N. Rougemaille, A. Wartelle, A. Locatelli, T. O. Menteş, B. Santos Burgos, R. Afid, L. Cagnon, S. Bochmann, J. Bachmann, O. Fruchart, and J. C. Toussaint, "Quantitative analysis of shadow x-ray magnetic circular dichroism photoemission electron microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 144428, 2015.
- [217] C. Bran, E. Berganza, E. M. Palmero, J. A. Fernandez-Roldan, R. P. Del Real, L. Aballe, M. Foerster, A. Asenjo, A. Fraile Rodríguez, and M. Vazquez, "Spin configuration of cylindrical bamboo-like magnetic nanowires," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 978–984, 2016.
- [218] S. Da Col, S. Jamet, N. Rougemaille, A. Locatelli, T. O. Mentes, B. S. Burgos, R. Afid, M. Darques, L. Cagnon, J. C. Toussaint, and O. Fruchart, "Observation of Bloch-point domain walls in cylindrical magnetic nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 180405, 2014.
- [219] M. Wyss, A. Mehlin, B. Gross, A. Buchter, A. Farhan, M. Buzzi, A. Kleibert, G. Tütüncüoğlu, F. Heimbach, A. Fontcuberta i Morral, D. Grundler, and M. Poggio, "Imaging magnetic vortex configurations in ferromagnetic nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 024423, 2017.
- [220] R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [221] L. Scidone, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, and J. Lecuire, "Electroless method for Bi₂Te₃ film deposition," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 746–748, 2005.
- [222] Y. Yang, Z.-H. Lin, T. Hou, F. Zhang, and Z. L. Wang, "Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors," *Nano Res.*, vol. 5, pp. 888–895, 2012.
- [223] J.-H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, and A. Shakouri, "Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10362–10374, 2015.
- [224] W. Glatz, E. Schwyter, L. Durrer, and C. Hierold, "Bi₂Te₃-Based Flexible Micro Thermoelectric Generator With Optimized Design," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 18, pp. 763–772, 2009.
- [225] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials," *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 1043–1053, 2007.
- [226] M. Dresselhaus, Y. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. Souza Filho, M. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, and G. Dresselhaus, "Nanowires and nanotubes," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, pp. 129–140, 2003.
- [227] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 16631–16634, 1993.

-
- [228] J. Kim, S. Lee, Y. M. Brovman, P. Kim, and W. Lee, "Diameter-dependent thermoelectric figure of merit in single-crystalline Bi nanowires," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 5053–5059, 2015.
- [229] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials," *Nature*, vol. 451, pp. 168–171, 2008.
- [230] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," *Nature*, vol. 451, pp. 163–167, 2008.
- [231] J. Kang, J. W. Roh, W. Shim, J. Ham, J.-S. Noh, and W. Lee, "Reduction of Lattice Thermal Conductivity in Single Bi-Te Core/Shell Nanowires with Rough Interface," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 3414–3419, 2011.
- [232] H.-Y. Kim, M.-K. Han, and S.-J. Kim, "Morphological Control of Bi₂Te₃ Nanotubes and Their Thermoelectric Properties," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, pp. 6044–7, 2015.
- [233] Z. Chai, H. Wang, Q. Suo, N. Wu, X. Wang, and C. Wang, "Thermoelectric metal tellurides with nanotubular structures synthesized by the Kirkendall effect and their reduced thermal conductivities," *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 3507–3514, 2014.
- [234] D. Pinisetty, D. Davis, E. Podlaha-Murphy, M. Murphy, A. Karki, D. Young, and R. Devireddy, "Characterization of electrodeposited bismuth–tellurium nanowires and nanotubes," *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 2455–2461, 2011.
- [235] R. Yang, G. Chen, and M. S. Dresselhaus, "Thermal Conductivity Modeling of Core-Shell and Tubular Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 1111–1115, 2005.
- [236] Z. Wang, F.-Q. Wang, H. Chen, L. Zhu, H.-J. Yu, and X.-Y. Jian, "Synthesis and characterization of Bi₂Te₃ nanotubes by a hydrothermal method," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, pp. L50–L53, 2010.
- [237] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M. Toimil-Molares, and C. Boulanger, "Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes," *Electrochim. Acta*, vol. 69, pp. 30–37, 2012.
- [238] J. Krieg, C. Chen, J. Avila, Z. Zhang, W. Sigle, H. Zhang, C. Trautmann, M. C. Asensio, and M. E. Toimil-Molares, "Exploring the Electronic Structure and Chemical Homogeneity of Individual Bi₂Te₃ Nanowires by Nano-Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy," *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 4001–4007, 2016.
- [239] G. Zhang, Q. Yu, Z. Yao, and X. Li, "Large scale highly crystalline Bi₂Te₃ nanotubes through solution phase nanoscale Kirkendall effect fabrication," *Chem. Commun.*, p. 2317, 2009.
- [240] G. D. Mahan and J. O. Sofo, "The best thermoelectric.," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 93, pp. 7436–7439, 1996.
- [241] D. Greenaway and G. Harbeke, "Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, pp. 1585–1604, 1965.
- [242] B. Hamdou, J. Gooth, A. Dorn, E. Pippel, and K. Nielsch, "Surface state dominated transport in topological insulator Bi₂Te₃ nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 193107, 2013.
- [243] K. Termentzidis, P. Chantrenne, and P. Keblinski, "Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 214307, 2009.
- [244] A. Danine and N. Stein, "private communication," *Insitut Jean Lamour, Université de Lorraine - Metz, France*, 2016.
- [245] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, and J.-M. Basset, "Magnetically recoverable nanocatalysts.," *Chem. Rev.*, vol. 111, pp. 3036–3075, 2011.

- [246] Z. Jiang, J. Xie, D. Jiang, X. Wei, and M. Chen, "Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 560–569, 2013.
- [247] A. M. Kalekar, K. K. K. Sharma, M. N. Luwang, and G. K. Sharma, "Catalytic activity of bare and porous palladium nanostructures in the reduction of 4-nitrophenol," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 11911–11920, 2016.
- [248] K. R. Rasmi, S. C. Vanithakumari, R. P. George, C. Mallika, and U. K. Mudali, "Nanoparticles of Pt loaded on a vertically aligned TiO₂ nanotube bed: synthesis and evaluation of electrocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 108050–108057, 2015.
- [249] Y. Xiao, Q. Lv, J. Zhu, S. Yao, C. Liu, and W. Xing, "Preparation of Pt hollow nanotubes with adjustable diameters for methanol electrooxidation," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 21176–21179, 2014.
- [250] G. Zhang, S. Sun, M. Cai, Y. Zhang, R. Li, and X. Sun, "Porous dendritic platinum nanotubes with extremely high activity and stability for oxygen reduction reaction," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1526–1533, 2013.
- [251] Y. Imura, K. Tsujimoto, C. Morita, and T. Kawai, "Preparation and Catalytic Activity of Pd and Bimetallic Pd–Ni Nanowires," *Langmuir*, vol. 30, pp. 5026–5030, 2014.
- [252] S. M. Choi, J. H. Kim, J. Y. Jung, E. Y. Yoon, and W. B. Kim, "Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 5804–5811, 2008.
- [253] D. Vikraman and H. Park, "Shape-selective synthesis of NiO nanostructures for hydrazine oxidation as a nonenzymatic amperometric sensor," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 86101–86107, 2016.
- [254] R. Porta, M. Benaglia, and A. Puglisi, "Flow Chemistry: Recent Developments in the Synthesis of Pharmaceutical Products," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 20, pp. 2–25, 2016.
- [255] Y.-L. Fang, K. N. Heck, P. J. J. Alvarez, and M. S. Wong, "Kinetics Analysis of Palladium/Gold Nanoparticles as Colloidal Hydrodechlorination Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 1, pp. 128–138, 2011.
- [256] S. Shylesh, V. Schünemann, and W. R. Thiel, "Magnetisch abtrennbare Nanokatalysatoren: Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse," *Angew. Chemie*, vol. 122, pp. 3504–3537, 2010.
- [257] S. Behrens, "Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 877–892, 2011.
- [258] A. Schätz, O. Reiser, and W. J. Stark, "Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports," *Chemistry*, vol. 16, pp. 8950–8967, 2010.
- [259] A. Wang, H. Yin, H. Lu, J. Xue, M. Ren, and T. Jiang, "Catalytic activity of nickel nanoparticles in hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 2060–2064, 2009.
- [260] Y. Rong, A. Dandapat, Y. Huang, Y. Sasson, L. Zhang, L. Dai, J. Zhang, Z. Guo, and T. Chen, "Spatially-controlled growth of platinum on gold nanorods with tailoring plasmonic and catalytic properties," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 10713–10718, 2016.
- [261] D. He, C. Zeng, C. Xu, N. Cheng, H. Li, S. Mu, and M. Pan, "Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts," *Langmuir*, vol. 27, pp. 5582–5588, 2011.
- [262] J. Sun, Y. Fu, G. He, X. Sun, and X. Wang, "Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 1742–1748, 2014.
- [263] Y. Xue, X. Lu, X. Bian, J. Lei, and C. Wang, "Facile synthesis of highly dispersed palladium/polypyrrole nanocapsules for catalytic reduction of p-nitrophenol," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 379, pp. 89–93, 2012.

- [264] H. Li, L. Han, J. Cooper-White, and I. Kim, "Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol," *Green Chem.*, vol. 14, pp. 586–591, 2012.
- [265] P. Yang, A. D. Xu, J. Xia, J. He, H. L. Xing, X. M. Zhang, S. Y. Wei, and N. N. Wang, "Facile synthesis of highly catalytic activity Ni-Co-Pd-P composite for reduction of the p-Nitrophenol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 89–96, 2014.
- [266] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, and D. Astruc, "Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 287, pp. 114–136, 2015.
- [267] F. Muench, M. Oezaslan, I. Svoboda, and W. Ensinger, "Electroless plating of ultrathin palladium films: self-initiated deposition and application in microreactor fabrication," *Mater. Res. Express*, vol. 2, pp. 105010–105021, 2015.
- [268] K. Kuroda, T. Ishida, and M. Haruta, "Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 298, pp. 7–11, 2009.
- [269] Y.-C. Chang and D.-H. Chen, "Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, pp. 664–669, 2009.
- [270] M. Rocha, C. Fernandes, C. Pereira, S. L. H. Rebelo, M. F. R. Pereira, and C. Freire, "Gold-supported magnetically recyclable nanocatalysts: a sustainable solution for the reduction of 4-nitrophenol in water," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 5131–5141, 2015.
- [271] W. Zhang, F. Tan, W. Wang, X. Qiu, X. Qiao, and J. Chen, "Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol," *J. Hazard. Mater.*, vol. 217–218, pp. 36–42, 2012.
- [272] Q. Geng and J. Du, "Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 16425–16428, 2014.
- [273] F. Muench, A. Eils, M. E. Toimil-Molares, U. H. Hossain, A. Radetinac, C. Stegmann, U. Kunz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, and W. Ensinger, "Polymer activation by reducing agent absorption as a flexible tool for the creation of metal films and nanostructures by electroless plating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 100–108, 2014.
- [274] R. Joncour, N. Duguet, E. Méta, A. Ferreira, and M. Lemaire, "Amidation of phenol derivatives: a direct synthesis of paracetamol (acetaminophen) from hydroquinone," *Green Chem.*, vol. 16, p. 2997, 2014.
- [275] M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, and J. A. Dumesic, "Gold-nanotube membranes for the oxidation of CO at gas-water interfaces," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, pp. 1140–1142, 2004.
- [276] Y.-G. Zhou, S. Yang, Q.-Y. Qian, and X.-H. Xia, "Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose," *Electrochem. commun.*, vol. 11, pp. 216–219, 2009.
- [277] C. Lohaus, J. Morasch, J. Brötz, A. Klein, and W. Jaegermann, "Investigations on RF-magnetron sputtered Co₃O₄ thin films regarding the solar energy conversion properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 155306–155312, 2016.
- [278] L. F. Kiss, I. Bakonyi, A. Lovas, M. Baran, and J. Kadlecová, "Magnetic properties of amorphous Ni_{81.5-x}Fe_xB_{18.5} alloys (x=1,2,3): A further key to understand the magnetism of amorphous Ni_{81.5}B_{18.5}," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 064417, 2001.
- [279] A. M. Bratkovsky, S. N. Rashkeev, A. V. Smirnov, and G. Wendin, "Universality in Electronic Structure and EELS Spectra of Fe-B and Ni-B Crystalline and Amorphous Systems," *Europhys. Lett.*, vol. 26, pp. 43–49, 1994.

- [280] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, and M. Ballauff, "Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 5577–5587, 2012.
- [281] A. Yang, J. Bi, S. Yang, J. Zhang, A. Chen, and S. Liang, "Highly surface-roughened caterpillar-like Au/Ag nanotubes for sensitive and reproducible substrates for surface enhanced Raman spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 45856–45861, 2014.
- [282] C. Wang, R. Ciganda, L. Salmon, D. Gregurec, J. Irigoyen, S. Moya, J. Ruiz, and D. Astruc, "Highly Efficient Transition Metal Nanoparticle Catalysts in Aqueous Solutions," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, pp. 3091–3095, 2016.
- [283] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, "Synthesis of conducting polymer supported Pd nanoparticles in aqueous medium and catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction," *Catal. Letters*, vol. 128, pp. 197–202, 2009.
- [284] X. Wu, C. Lu, W. Zhang, G. Yuan, R. Xiong, and X. Zhang, "A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 8645–8652, 2013.
- [285] H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, and Q. Xu, "Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 1304–1306, 2011.
- [286] J. Huang, S. Vongehr, S. Tang, H. Lu, J. Shen, X. Meng, J. S. And, X. Meng, J. Shen, and X. Meng, "Ag dendrite-based au/ag bimetallic nanostructures with strongly enhanced Catalytic activity," *Langmuir*, vol. 25, pp. 11890–11896, 2009.
- [287] H. F. Zarick, W. R. Erwin, J. Aufrecht, A. Coppola, B. R. Rogers, C. L. Pint, and R. Bardhan, "Morphological modulation of bimetallic nanostructures for accelerated catalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 7088–7098, 2014.
- [288] Y. Lu, Y. Wang, and W. Chen, "Silver nanorods for oxygen reduction: Strong effects of protecting ligand on the electrocatalytic activity," *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 3033–3038, 2011.
- [289] S. Sarkar, A. K. Sinha, M. Pradhan, M. Basu, Y. Negishi, and T. Pal, "Redox Transmetalation of Prickly Nickel Nanowires for Morphology Controlled Hierarchical Synthesis of Nickel/Gold Nanostructures for Enhanced Catalytic Activity and SERS Responsive Functional Material," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 1659–1673, 2011.
- [290] U. Sanyal, S. Ener, E. Anagnostopoulou, M. Pousthomis, P.-F. Fazzini, L.-M. Lacroix, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, and G. Viau, "Co@CoSb Core-Shell Nanorods: From Chemical Coating at the Nanoscale to Macroscopic Consolidation," *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 4982–4990, 2016.
- [291] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars, 1 ed., 1963.

B Anhang

B.1 Pourbaix Diagramme

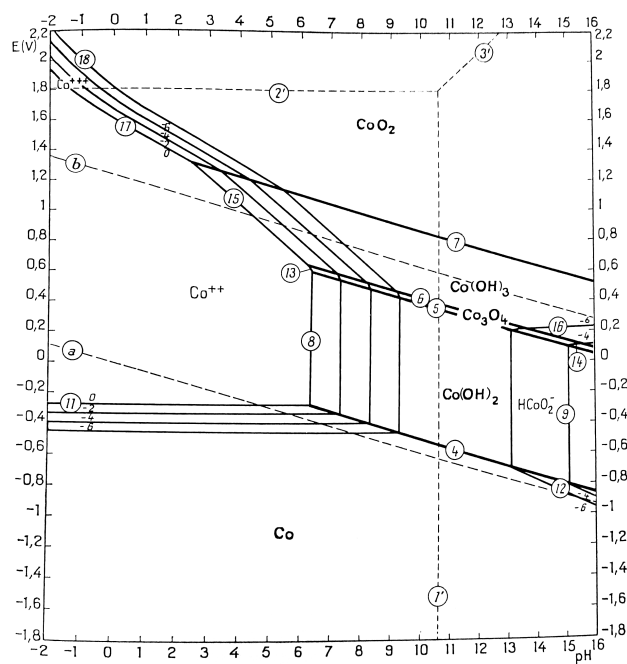


Abbildung B.1.: Pourbaix Diagram von Co in wässrigen Lösungen bei 25°C [291].

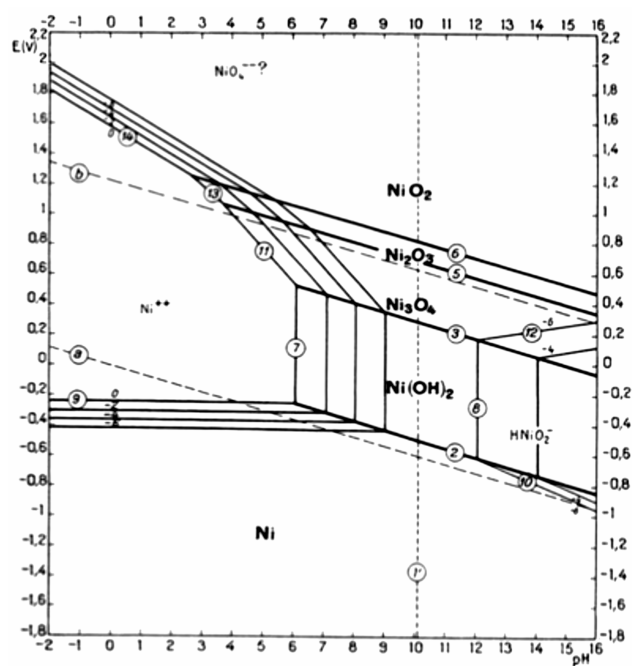


Abbildung B.2.: Pourbaix Diagram von Ni in wässrigen Lösungen bei 25°C [291].

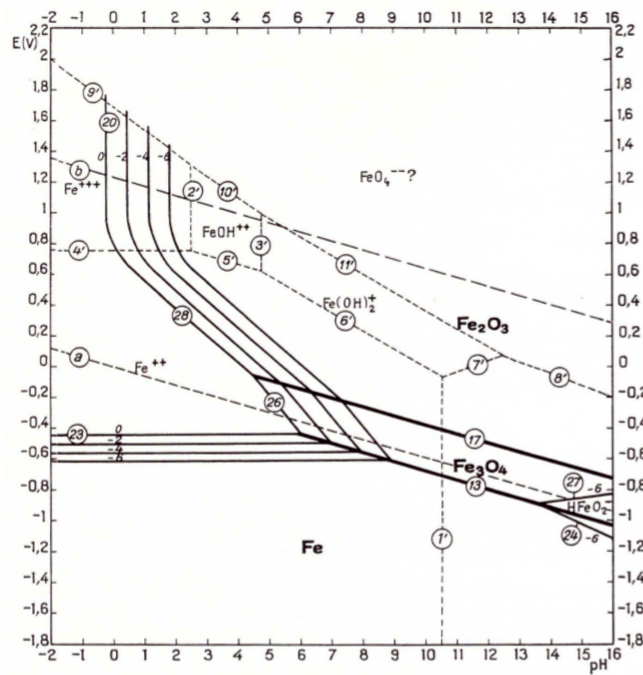


Abbildung B.3.: Pourbaix Diagram von Fe in wässrigen Lösungen bei 25°C unter Berücksichtigung der Substanzen Fe, Fe₃O₄ und Fe₂O₃ [291].

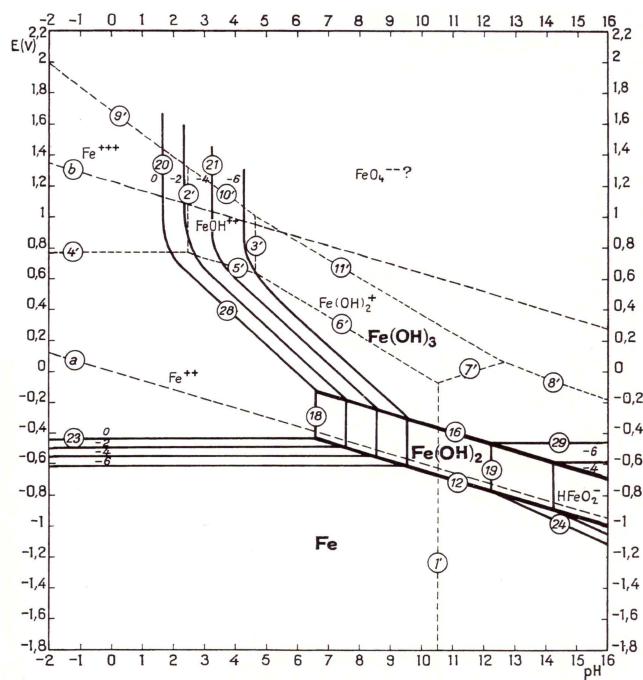


Abbildung B.4.: Pourbaix Diagram von Fe in wässrigen Lösungen bei 25°C unter Berücksichtigung der Substanzen Fe, Fe(OH)₂ und Fe(OH)₃ [291].

B.2 Zur Analyse verwendete PDF2-Karten des International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Seifert Analyze	Deleted	Quality:blank	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
1-1278				
Cobalt			2Theta/° Int h k l	
			41.584 38 1 0 0	
Subfiles: I			44.600 63 0 0 2	
Co			47.306 100 1 0 1	
			62.728 5 1 0 2	
Rad:MoKa λ: 0.709 Filter:beta d-sp:			75.374 31 1 1 0	
Cut: Int: I/lor:			84.107 15 1 0 3	
Ref: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., 0PCOMC			92.093 25 1 1 2	
			94.381 8 2 0 1	
Sys:Hexagonal			98.085 5 0 0 4	
a:2.514 b: c:4.105 A: S.G.:P63/mmc			129.980 5 2 0 3	
α: β: γ: Z: 2 mp:			143.974 8 2 1 1	
Ref: , 00TSCZ			154.355 8 1 1 4	
Dx: 8.711 Dm 8.900 SS/FOM:				
Structur:hP 2.00:				
Color: Gray with reddish tinge				
Comment: Delete: see Weissmann comments November 1956, 1490				
Mwt: 58.93, Volume[CD]: 22.47				

Abbildung B.5.: PDF2-Karte 1-1278 für hexagonales Cobalt.

Seifert Analyze	Quality:star	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
4-784			
Gold		2Theta/° Int h k l	
Gold, syn		38.185 100 1 1 1	
Subfiles: I M A NBS CP FOR EDU		44.393 52 2 0 0	
Au		64.578 32 2 2 0	
		77.549 36 3 1 1	
Rad:CuKa1 λ: 1.54056 Filter:beta d-sp:		81.724 12 2 2 2	
Cut: Int: I/lor:		98.137 6 4 0 0	
Ref: Swanson, Tatge., NBSCAA Vol. I, (1953) p. 33		110.802 23 3 3 1	
		115.264 22 4 2 0	
Sys:Cubic		135.422 23 4 2 2	
a:4.0786 b: c: A: S.G.:Fm-3m			
α: β: γ: Z: 4 mp:			
Dx:19.283 Dm19.300 SS/FOM:			
Structur:cF 4.00: \Cu\			
Color: Yellow metallic			
Comment: 1061.6-1063.2 Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. Pattern taken at 26 C. Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR#2Re=71.6, Disp.=16, VHN#1#0#0=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. B=0.366			
Mwt: 196.97, Volume[CD]: 67.85			

Abbildung B.6.: PDF2-Karte 4-784 für kubisches Gold.

Seifert Analyze	Quality:star	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
4-850		2Theta/° Int h k l	
Nickel		44.508 100 1 1 1	
Nickel, syn		51.847 42 2 0 0	
Subfiles: I M A NBS CP FOR EDU		76.372 21 2 2 0	
Ni		92.947 20 3 1 1	
Rad:CuKa1 λ: 1.5405 Filter:beta d-sp:		98.449 7 2 2 2	
Cut: Int: I/lor:		121.935 4 4 0 0	
Ref: Swanson, Tatge., NBSCAA Vol. I, (1953) p. 13		144.678 14 3 3 1	
		155.666 15 4 2 0	
Sys:Cubic			S.G.:Fm-3m
a:3.5238 b: c: A: C:			
α: β: γ: Z: 4 mp:			
Dx: 8.911 Dm SS/FOM:			
Structur:cF 4.00: \Cu\			
Color: White			
Comment: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Spectrographic analysis show < 0.01% each of Mg, Si and Ca. Pattern taken at 26 C. See ICSD 64989 (PDF 87-712).			
Mwt: 58.70, Volume[CD]: 43.76			

Abbildung B.7.: PDF2-Karte 4-850 für kubisches Nickel.

Seifert Analyze	Quality:blank	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
5-727		2Theta/° Int h k l	
Cobalt		41.685 20 1 0 0	
Subfiles: I A CP FOR		44.763 60 0 0 2	
Co		47.569 100 1 0 1	
Rad:FeKa λ: 1.9373 Filter:beta d-sp:Deb-Sch.		62.728 1 1 0 2	
Cut: Int: I/lor:		75.941 80 1 1 0	
Ref: Hofer, Peebles., JACSAT Vol. 69, (1947) p. 897		84.197 80 1 0 3	
		90.622 20 2 0 0	
Sys:Hexagonal		92.540 80 1 1 2	
a:2.5031 b: c:4.0605 A: C:		94.736 60 2 0 1	
α: β: γ: Z: 2 mp:		98.737 20 0 0 4	
Dx: 8.883 Dm SS/FOM:			
Structur:hP 2.00: \Mg\			
Comment: Cobalt has a face-centered cubic (Cu type) structure β form) above 450 C and a closed-packed hexagonal structure α form) stable at room temperature. Mixtures normally coexist and pure cubic specimens can be retained at room temperature. The transition is martensitic with Ms=388 C Troiano, Tokich, \ITTrans. AIME\ RG, \BF175\RG 728 (1948). Reference reports: a=2.507, c=4.07.			
Mwt: 58.93, Volume[CD]: 22.03			

Abbildung B.8.: PDF2-Karte 5-727 für hexagonales Cobalt.

Seifert Analyze				Seifert Analyze			
12-736	Deleted	Quality:blank	Wavelength 1.540598				
Iron Nickel			2Theta/°	Int	h	k	l
Awaruite			43.917	100	1	1	1
Subfiles: I M			51.192	30	2	0	0
(Ni,Fe)			75.444	20	2	2	0
			91.762	40	3	1	1
			97.189	10	2	2	2
Rad:FeKa	λ: 1.9373	Filter:beta	d-sp:				
Cut:		Int:	l/lcor:				
Ref: Thompson, R., University British Columbia, Vancouver, Canada., OPCOMC , DANASG							
Sys:Cubic			S.G.:Fm3m				
a:3.560	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:			
Dx: 8.642	Dm 8.010	SS/FOM:					
Structur:cF 4.00:							
Color: Gray-white							
Comment: Deleted by 23-297. Sample from Josephine Co., Oregon, USA. Chemical analysis (wt.%): Fe 25.24, Ni 74.17, Co 0.46, P 0.04, S 0.09.							
Mwt: 58.70, Volume[CD]: 45.12							

Abbildung B.9.: PDF2-Karte 12-736 für die kubische Eisen-Nickel-Awaruite-Phase.

Seifert Analyze				Seifert Analyze			
15-806	Quality:star	Wavelength 1.540598					
Cobalt		2Theta/°	Int	h	k	l	
		44.217	100	1	1	1	
Subfiles: I A NBS CP FOR EDU		51.524	40	2	0	0	
Co		75.855	25	2	2	0	
		92.227	30	3	1	1	
		97.660	12	2	2	2	
Rad:CoKa1	λ: 1.78897	Filter:beta	d-sp:				
Cut:		Int:	l/lcor:				
Ref: , NBSMA6 Vol. 4, (1966) p. 10							
Sys:Cubic			S.G.:Fm3m				
a:3.5447	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:			
Dx: 8.789	Dm	SS/FOM:					
Structur:cF 4.00: \Cu\							
Color: Dark gray							
Comment: Sample prepared by heating cobalt oxalate in \							
H2\ for 10 minutes at 300 C. Spectroscopic							
analysis: 0.1 to 1.0% each of Ni and Sb; and							
0.01 to 0.1% each of Al and Fe. Pattern taken							
at 25 C.							
Mwt: 58.93, Volume[CD]: 44.54							

Abbildung B.10.: PDF2-Karte 15-806 für kubisches Cobalt.

Seifert Analyze	Quality: index.	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
25-241			
Boron Cobalt		2Theta/° Int h k l	2Theta/° Int h k l
		25.064 6 1 1 0	113.670 12 4 1 3
Subfiles: I A CP		35.744 18 2 0 0	115.762 9 5 2 1
Co ₂ B		42.760 30 0 0 2	116.308 1 2 2 4
		45.716 100 2 1 1	119.548 1 5 1 2
Rad:Cu λ: 1.54056 Filter:beta d-sp:		50.226 7 1 1 2	
Cut: Int: l/lcor:		51.440 3 2 2 0	
Ref: Havinga, Philips Research Lab., Eindhoven, Netherlands., OPCOMC(1973)		56.936 13 2 0 2	
		58.035 15 3 1 0	
		69.173 1 2 2 2	
Sys:Tetragonal S.G.:I4/mcm		74.817 8 3 1 2	
a:5.015 b: c:4.220 A: C:		75.798 2 4 0 0	
α: β: γ: Z: 4 mp:		80.515 20 2 1 3	
Ref: Havinga et al., JCOMAH Vol. 27, (1972) p. 169		81.255 7 3 3 0	
Dx: 8.053 Dm SS/FOM:		82.438 18 4 1 1	
		91.106 3 4 0 2	
Structur:tl 12.00: \Al2 Cu\		93.796 3 0 0 4	
Comment: To replace 3-878.		96.561 11 3 3 2	
Mwt: 128.68, Volume[CD]: 106.13		104.730 3 2 0 4	

Abbildung B.11.: PDF2-Karte 25-241 für tetragonales Co₂B.

Seifert Analyze	Deleted	Quality: index.	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
25-576				
Boron Nickel			2Theta/° Int h k l	2Theta/° Int h k l
			25.136 9 1 1 0	96.937 13 3 3 2
Subfiles: I A CP			35.862 24 2 0 0	98.475 1 1 1 4
Ni ₂ B			42.465 22 0 0 2	102.314 1 3 2 3
			45.838 100 2 1 1	104.079 1 2 0 4
Rad:Cu λ: 1.54056 Filter:beta d-sp:			50.049 8 1 1 2	113.632 7 4 1 3
Cut: Int: l/lcor:			51.721 5 2 2 0	115.682 1 2 2 4
Ref: Havinga, OPCOMC(1973)			56.860 18 2 0 2	116.553 10 5 2 1
			58.397 14 3 1 0	
Sys:Tetragonal S.G.:I4/mcm			69.057 1 2 2 2	
a:4.991 b: c:4.247 A: C:			71.590 1 3 2 1	
α: β: γ: Z: 4 mp:			74.817 10 3 1 2	
Ref: Havinga et al., JCOMAH Vol. 27, (1972) p. 169			76.156 2 4 0 0	
Dx: 8.050 Dm SS/FOM:			80.191 17 2 1 3	
			81.757 6 3 3 0	
Structur:tl 12.00: \Al2 Cu\			82.783 16 4 1 1	
Comment: To replace 3-883. Deleted by 48-1222, better F#			87.199 1 4 2 0	
N, Mayo 3/96.			91.433 3 4 0 2	
Mwt: 128.21, Volume[CD]: 105.79			92.992 2 0 0 4	

Abbildung B.12.: PDF2-Karte 25-576 für tetragonales Ni₂B.

Seifert Analyze	Quality:star	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
48-1818		2Theta/° Int h k l	
Cobalt Iron		45.113 100 1 1 0	
Subfiles: I A		65.661 19 2 0 0	
Co _{0.7} Fe _{0.3}		83.210 32 2 1 1	
		100.103 28 2 2 0	
Rad:CuKa λ: 1.5418	Filter:	d-sp:Diffr.	
Cut:	Int:	I/Cor:	
Ref: Baker, I., Thayer School of Engineering, Dartmouth College, NH, USA., 00GRNT(1997)			
Sys:Cubic		S.G.:Pm-3m	
a:2.8417	b:	c:	A:
α:	β:	γ:	Z: 2
Dx: 8.395	Dm	SS/FOM:	mp:
Structur:cP 2.00: \Cl Cs\			
Comment: Powders were filed from extruded ingots and sieved to -200 mesh. The powder was annealed at 800 C for 2 hours, then furnace cooled to 500 C where it was kept for 10 hours before furnace cooling to room temperature. Reference reports: a=2.8441. Cell parameter generated by least squares refinement. Ordered structure.			
Mwt: 58.01, Volume[CD]: 22.95			

Abbildung B.13.: PDF2-Karte 48-1818 für kubisches Co_{0,7}Fe_{0,3}.

Seifert Analyze	Quality:calc.	Wavelength 1.540598	Seifert Analyze
65-380		2Theta/° Int h k l	
		44.349 999 1 1 1	
Subfiles: I A MAP		51.674 431 2 0 0	
Ni		76.098 171 2 2 0	
		92.558 153 3 1 1	
Rad:CuKa1 λ: 1.54060	Filter:	d-sp:Calcul.	
Cut:	Int:	I/Cor: 7.45	
Ref: , 00NIST			
		98.024 41 2 2 2	
		121.296 18 4 0 0	
		143.548 56 3 3 1	
Sys:Cubic		S.G.:Fm-3m	
a: 3.53500	b:	c:	A:
α:	β:	γ:	Z: 4
Dx: 8.826	Dm	SS/FOM:	mp:
Structur:cF 4.00: \Cu\			
Comment: N 23929 22249 Unit cell dimension taken from figure. No TF given for entry, B=1.0 assumed Structure refined at 500 K.			
Mwt: 58.70, Volume[CD]: 44.17			

Abbildung B.14.: PDF2-Karte 65-380 für kubisches Nickel.

B.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Sandra Schäfer
geb. 11.08.1988 in Langen

Berufliche Tätigkeiten

April 2014 - Oktober 2017

Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Materialanalytik an der Technischen Universität Darmstadt.
Zuständig für die nasschemische Synthese und Charakterisierung von ferromagnetischen Nanostrukturen im Rahmen des LOEWE Projekts RESPONSE mit dem Ziel der Promotion.

Schulische Ausbildung und Studium

Oktober 2011 - Februar 2014

Technische Universität Darmstadt
Master Studiengang Materials Science
Abschluss: Master of Science (Abschlussnote: 1,28)
Thema der Masterarbeit: „Electroless plating of metallic 1D-nanostructures for electrocatalytic application“

Oktober 2008 - Oktober 2011

Technische Universität Darmstadt
Bachelor Studiengang Materialwissenschaften
Abschluss: Bachelor of Science (Abschlussnote: 1,95)
Thema der Bachelorarbeit: „Strukturierung biofunktionaler Oberflächen“

August 2005 - Juni 2008

Weibelfeldschule in Dreieich (Gesamtschule mit gymnasialer Oberstufe)
Abschluss: Abitur (Abschlussnote: 1,4)

Berufspraktische Tätigkeiten

Juli 2010 - September 2010

Zweimonatiges Industriepraktikum in der SCHOTT AG
Thema: „Herstellung von Silber-Nanopartikel zur Effizienzsteigerung von Solarzellen.“

Auslandsaufenthalte

August 2012 - Dezember 2012

Auslandsstudium an der University of Wisconsin Madison als Stipendiatin des Hessen-Wisconsin-Austauschprogramms

Sonstiges

2011 - 2012

Teilnehmerin des Careerbuilding-Programms der Femtec für den weiblichen Führungsnachwuchs aus den Ingenieurwissenschaften

2009 - 2011

Aktives Fachschafts-Mitglied mit der vorrangigen Aufgabe der Buchhaltung und Finanzverwaltung